

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/002266

International filing date: 15 February 2005 (15.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-086905  
Filing date: 24 March 2004 (24.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 07 April 2005 (07.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

17.02.2005

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 4 年   3 月 2 4 日  
Date of Application:

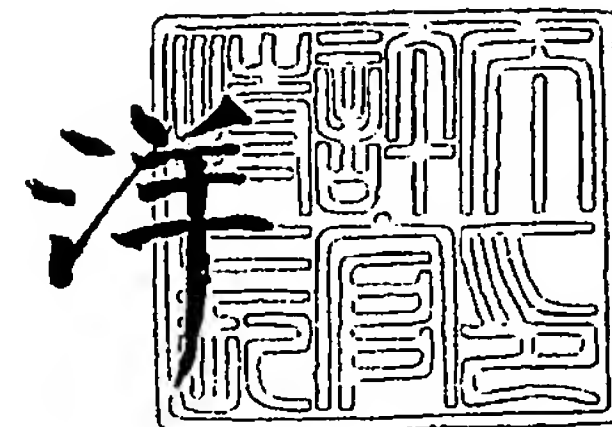
出 願 番 号            特 願 2 0 0 4 - 0 8 6 9 0 5  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 4 - 0 8 6 9 0 5 ]

出 願 人            出 光 興 産 株 式 会 社  
Applicant(s):

2 0 0 5 年   3 月 2 5 日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 IDK1610A  
【提出日】 平成16年 3月24日  
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿  
【国際特許分類】 H05B 33/14  
C09K 11/06

【発明者】  
【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地  
【氏名】 岩隈 俊裕

【発明者】  
【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地  
【氏名】 松浦 正英

【発明者】  
【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地  
【氏名】 山本 弘志

【発明者】  
【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地  
【氏名】 川村 久幸

【発明者】  
【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地  
【氏名】 細川 地潮

【特許出願人】  
【識別番号】 000183646  
【氏名又は名称】 出光興産株式会社

【代理人】  
【識別番号】 100086759  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 渡辺 喜平

【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 013619  
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 図面 1  
【物件名】 要約書 1  
【包括委任状番号】 0200131

## 【書類名】特許請求の範囲

## 【請求項 1】

少なくとも陽極、第一発光層、正孔障壁層、第二発光層、及び陰極をこの順に積層してなり、

前記第一発光層と前記第二発光層がともに正孔輸送性材料からなる有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【請求項 2】

前記第一発光層と前記第二発光層の正孔移動度がともに  $10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$  以上である請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【請求項 3】

前記正孔障壁層のイオン化ポテンシャルが、前記第一発光層のイオン化ポテンシャルよりも  $0.2 \text{ eV}$  以上大きい請求項 1 又は 2 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【請求項 4】

前記正孔障壁層のアフィニティレベルと、前記第一発光層のアフィニティレベルとの差が、 $0.2 \text{ eV}$  以下である請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【請求項 5】

前記正孔障壁層のアフィニティレベルと、前記第二発光層のアフィニティレベルとの差が、 $0.2 \text{ eV}$  以下である請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【請求項 6】

前記第一発光層が、青色系発光層である請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【請求項 7】

前記第二発光層が、黄色～赤色系発光層である請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【請求項 8】

前記第一発光層が、黄色～赤色系発光層である請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【請求項 9】

前記第二発光層が、青色系発光層である請求項 1～5 及び請求項 8 のいずれか 1 項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【請求項 10】

白色発光する請求項 1～9 のいずれか 1 項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【請求項 11】

請求項 1～10 のいずれか 1 項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を含んで構成される表示装置。

【書類名】明細書

【発明の名称】有機エレクトロルミネッセンス素子及び表示装置

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、「有機EL素子」と略記する）に関し、特に白色系有機EL素子に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、白色系有機EL素子の開発は、モノカラー表示装置としての用途、バックライト等の照明用途及びカラーフィルターを使用したフルカラー表示装置等に使用できるため積極的に行われている。白色系有機EL素子の色度変化は、製品としての品位を損なうだけではなく、例えば、カラーフィルターと組み合わせたフルカラー表示ディスプレイでは、色再現性の低下を引き起こす原因となるため、色度変化の少ない白色系有機EL素子が要求される。

【0003】

有機EL素子により白色発光を得る方法は数多く開示されている。これらの方法は、1種類の発光材料だけで白色を得るものは少なく、通常は2種類又は3種類の発光材料を一つの有機EL素子の中で、同時に発光させている。例えば、3種類の発光材料を使用する場合は、光の三原色に対応する赤、青、緑の発光の組み合わせで白色にするが、色度制御が困難であり、繰り返し再現性が悪いという問題があった。

【0004】

一方、2種類の発光材料を使用する場合は、青色系とその補色となる黄色～赤色系の発光材料を選択するが、黄色～赤色系の発光が強くなることが多く、色度変化を引き起こし易い。例えば、特許文献1の参考例1及び2に示されているように、従来の白色系有機EL素子は、青色が低下し易く、色度変化の問題点を有している。

【0005】

また、青色系ドーパントと黄色～赤色系ドーパントを発光層に同時にドーピングし、そのドーピング比を調整することでも、白色発光が得られるが、この場合、赤が強くなり易いことに加え、青から赤へエネルギー移動し易いため、赤味を帯びた白色になりがちである。従って、白色を得るには、黄色～赤色系ドーパントを非常に希薄にドーピングする必要があり、やはり再現性が難しいという問題があった。

【0006】

さらに、発光層に隣接する正孔輸送層に、黄色～赤色系材料をドーピングする方法がある。この方法では、正孔輸送層には電子が注入しにくいため、発光が偏りがちな黄色～赤色系ドーパントをドーピングしても強く赤が光らない。よって、白色発光を得るための青色系発光と黄色～赤色系発光のバランスが取り易く、発光効率にも優れていて寿命も長いという長所がある。しかし、この方法においても、エネルギー移動の距離依存性の問題から、連続駆動時や高温保存時の色度変化が大きいという重大な問題があった。

【0007】

本発明者らの知見では、励起された赤色発光の分子は正孔輸送層側界面に集中しているため、劣化により電子とホール（正孔）のバランスが崩れ、界面への集中度合いが例え僅かでも変化すると、青色発光はそれほど変化していないのに、赤色発光は大きく変化してしまうことが色度変化の原因であると考えられる。

【0008】

また、発光層を2分割するタイプにおいて、陽極側発光層を黄色～赤色系発光層、陰極側を青色系発光層とした積層型がある。この場合、効率の面で優れているが、白色を得るためには黄色～赤色系発光を押さえるため、黄色～赤色系発光層を青色系発光層に比べて、膜厚を薄くしたり、ドーピング濃度を薄くする必要があり、素子作製が難しいという問題があった。具体的には、黄色～赤色系発光層の膜厚を1～2 nm程度にしなければ、白色発光とならないことが多かった。この膜厚は、通常の低分子系有機EL素子の分子サイズと



同等レベルの薄さであることから制御が極めて難しいと言える。

【0009】

一方、発光層の発光領域が偏り易い陽極側の発光層を青色系発光層とすることにより、赤色に偏りがちな傾向が打ち消され、黄色～赤色系発光層の膜厚を10～30nm程度にしても、白色発光を得ることができるようになり、駆動時の色度変化も小さくなったが、実用性を考えると、さらに色度変化の小さい、安定な白色系有機EL素子が求められている。

【0010】

また、近年、二つのりん光型の発光層を用いて、発光層間に励起子をブロックする層を積層することにより、高効率な白色発光が実現している（非特許文献1参照）。しかし、この例では、励起子のブロック層は、正孔のブロックにも役立っているものの、アフィニティレベルが大きいため電子トラップになってしまい、素子の駆動電圧が上がるため、PEDOT・PSS（ポリ（3，4-エチレンジオキシチオフェン）／ポリ（スチレンスルホン酸））のような著しく低電圧化が可能な正孔注入材料を用いる必要がある。

【特許文献1】特開2001-52870号公報

【非特許文献1】「アプライド・フィジックス・レターズ」，2003年，第83巻，P2459

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明は、発光効率が高くかつ色度変化が少ない有機EL素子を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0012】

上記課題を解決するために、本発明者らは鋭意研究した結果、2つの発光層の間に正孔障壁層を設けて、発光層と正孔障壁層の界面上で発光させることで、発光領域の制御がより簡便になり、さらに、高い発光効率を有しかつ色度変化の少ない有機EL素子が得られることを見出し、本発明を完成させた。

【0013】

本発明によれば、以下の有機EL素子及び表示装置が提供できる。

1. 少なくとも陽極、第一発光層、正孔障壁層、第二発光層、及び陰極をこの順に積層してなり、

前記第一発光層と前記第二発光層がともに正孔輸送性材料からなる有機EL素子。

2. 前記第一発光層と前記第二発光層の正孔移動度がともに $10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ 以上である1に記載の有機EL素子。

3. 前記正孔障壁層のイオン化ポテンシャルが、前記第一発光層のイオン化ポテンシャルよりも0.2eV以上大きい1又は2に記載の有機EL素子。

4. 前記正孔障壁層のアフィニティレベルと、前記第一発光層のアフィニティレベルとの差が、0.2eV以下である1～3のいずれかに記載の有機EL素子。

5. 前記正孔障壁層のアフィニティレベルと、前記第二発光層のアフィニティレベルとの差が、0.2eV以下である1～4のいずれかに記載の有機EL素子。

6. 前記第一発光層が、青色系発光層である1～5のいずれかに記載の有機EL素子。

7. 前記第二発光層が、黄色～赤色系発光層である1～6のいずれかに記載の有機EL素子。

8. 前記第一発光層が、黄色～赤色系発光層である1～5のいずれかに記載の有機EL素子。

9. 前記第二発光層が、青色系発光層である1～5及び8のいずれかに記載の有機EL素子。

10. 白色発光する1～9のいずれかに記載の有機EL素子。

11. 1～10のいずれかに記載の有機EL素子を含んで構成される表示装置。

## 【発明の効果】

## 【0014】

本発明によれば、発光効率が高くかつ色度変化が少ない有機EL素子、特に白色系有機EL素子を提供することができる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0015】

## 実施形態1

図1は、本発明の一実施形態にかかる有機EL素子の構成を示す図であり、図2は、この有機EL素子の第一発光層、正孔障壁層、第二発光層、電子輸送層のエネルギーレベル図である。

## 【0016】

図1に示されるように、有機EL素子1は、陽極2、正孔注入層3、正孔輸送層4、第一発光層5、正孔障壁層6、第二発光層7、電子輸送層8及び陰極9を積層した構造を有している。第一発光層5及び第二発光層7は、ともに正孔輸送性材料からなる。具体的には、第一発光層5は、第一のホスト材料と第一のドーパントを含み、第二発光層7は、第二のホスト材料と第二のドーパントを含み、この第一のホスト材料及び第二のホスト材料が、ともに正孔輸送性である。

ここで、「正孔輸送性」とは、公知の光電流法により、正孔輸送による過電流が観測されることを意味する。

## 【0017】

第一発光層5及び第二発光層7の正孔移動度は、好ましくは、ともに $10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ 以上、より好ましくは、ともに $10^{-4} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ 以上である。

尚、正孔移動度は、Time of Flight法等により測定できる。Time of Flight法により移動度を測定する場合は、例えば、オプテル社製のTOF-301等を使用できる。

## 【0018】

図2は、有機EL素子1の第一発光層5、正孔障壁層6、第二発光層7、電子輸送層8のエネルギーレベルを示し、この図において上辺のレベルは電子のアフィニティレベル、下辺はイオン化ポテンシャルを示す。エネルギーレベル図においては、下方がより大きい値を示す。

## 【0019】

正孔障壁層6のイオン化ポテンシャルは、第一発光層5のイオン化ポテンシャルよりも、好ましくは0.2 eV以上大きい。また、正孔障壁層6のアフィニティレベルと、第一発光層5及び第二発光層7のアフィニティレベルとの差は、好ましくは0.2 eV以下である。従って、図2では、正孔障壁層6のアフィニティレベルの方が、第一発光層5及び第二発光層7のアフィニティレベルよりも大きくなっているが、この大きさが逆になる場合もあり得る。

## 【0020】

図2において、陽極2（図示せず）から、正孔注入層3（図示せず）、正孔輸送層4（図示せず）を通過して輸送された正孔は、第一発光層5に注入されるが、正孔障壁層6が障壁となるため、正孔障壁層6付近Xで局在する。しかし、正孔の一部は正孔障壁層6を超えて第二発光層7に移動する。この移動してきた正孔は、第二発光層7から電子輸送層8の方へはほとんど移動せず、第二発光層7付近Yに局在する。一方、陰極9（図示せず）から、電子輸送層8を通過して輸送された電子は、第二発光層7に注入される。この注入された電子は、正孔障壁層6付近X及び第二発光層7付近Yに局在する正孔と再結合する。従って、X、Yの領域で、第一発光層5、第二発光層7が特に発光する。

## 【0021】

この素子1は、陽極2と陰極9の間に2つの発光層5、7を含み、この2つの発光層の間に正孔障壁層6が設けられているので、2つの発光の制御がし易い、より安定な有機EL素子となる。

## 【0022】

この素子1では、2つの発光層を組み合わせることで、様々な発光色を発光させることができる。特に、第一発光層5を青色系発光層とし、第二発光層7を黄色又は赤色系発光層としたり、また、第一発光層5を黄色又は赤色系発光層とし、第二発光層7を青色系発光層としたりすると、白色発光が得られる。好ましくは、第一発光層5を黄色又は赤色系発光層とし、第二発光層7を青色系発光層とする。

## 【0023】

このように青色系発光層及び黄色～赤色系発光層の2層の発光層を含み、さらに、この2つの発光層の間に正孔障壁層を設けた素子は、色度変化の少ない白色系有機EL素子となる。

また、発光層のアフィニティレベルに近いアフィニティレベルを有する材料を正孔障壁層に用いることで、高効率で自己発光させることができる。

## 【0024】

このように白色系有機EL素子を作製すると、発光層5、7と正孔障壁層6の界面により発光させることができるため、白色を得るために青色系発光と黄色～赤色系発光をバランスよく行うことができる。その結果、どちらかの発光層の膜厚を極端に薄くしたり、ドーパ濃度を極端に薄くする必要がなくなり、2つの発光層を安定に発光させられるため、色度変化が少なくなる。

この有機EL素子は実用的な発光効率を有するため、情報表示機器、車載表示機器、照明器具等に好適に使用できる。

## 【0025】

上述したように、本発明の有機EL素子は、陽極、第一発光層、正孔障壁層、第二発光層及び陰極がこの順序に積層して構成されている。正孔障壁層は複数層であってもよい。本発明において、陽極と第一発光層の間、又は第二発光層と陰極の間に、他の有機層又は無機層を介在させることができる。介在層は、電子及び正孔を輸送でき、光透過性があれば特に制限されない。

## 【0026】

本発明の好適な白色系有機EL素子の例として、以下の構成が挙げられる。

- ・陽極／青色系発光層（第一発光層）／正孔障壁層／黄色～赤色系発光層（第二発光層）／陰極
- ・陽極／黄色～赤色系発光層（第一発光層）／正孔障壁層／青色系発光層（第二発光層）／陰極
- ・陽極／正孔輸送層／青色系発光層（第一発光層）／正孔障壁層／黄色～赤色系発光層（第二発光層）／陰極
- ・陽極／正孔輸送層／黄色～赤色系発光層（第一発光層）／正孔障壁層／青色系発光層（第二発光層）／陰極
- ・陽極／正孔輸送層／青色系発光層（第一発光層）／正孔障壁層／黄色～赤色系発光層（第二発光層）／電子輸送層／陰極
- ・陽極／正孔輸送層／黄色～赤色系発光層（第一発光層）／正孔障壁層／青色系発光層（第二発光層）／電子輸送層／陰極
- ・陽極／正孔注入層／正孔輸送層／青色系発光層（第一発光層）／正孔障壁層／黄色～赤色系発光層（第二発光層）／電子輸送層／陰極
- ・陽極／正孔注入層／正孔輸送層／黄色～赤色系発光層（第一発光層）／正孔障壁層／青色系発光層（第二発光層）／電子輸送層／陰極
- ・陽極／正孔注入層／正孔輸送層／青色系発光層（第一発光層）／正孔障壁層／黄色～赤色系発光層（第二発光層）／電子輸送層／電子注入層／陰極
- ・陽極／正孔注入層／正孔輸送層／黄色～赤色系発光層（第一発光層）／正孔障壁層／青色系発光層（第二発光層）／電子輸送層／電子注入層／陰極

## 【0027】

以下、本発明の特徴的な部分である青色系発光層及び黄色～赤色系発光層、正孔障壁層



を中心に説明する。その他の有機層、無機化合物層、陽極、陰極等の構成や製法については、一般的な構成を採ることができるため、簡単に説明する。

# 【0028】

## 1. 発光層

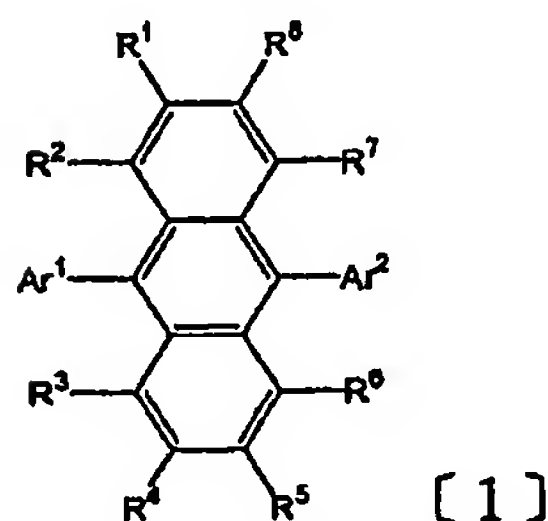
### (1) 青色系発光層

青色系発光層は、好ましくは、発光の最大波長が450～500nmである発光層であり、正孔輸送性のホスト材料と、青色系ドーパントからなる。ホスト材料は、スチリル誘導体、アリーレン誘導体又は芳香族アミンであることが好ましい。スチリル誘導体は、ジスチリル誘導体、トリスチリル誘導体、テトラスチリル誘導体及びスチリルアミン誘導体の中から選ばれる少なくとも一種類であることが特に好ましい。アリーレン誘導体は、アントラセン誘導体、特にアリアルアントラセン骨格を含有する化合物であることが特に好ましい。芳香族アミンは、芳香族置換された窒素原子を2～4個有する化合物であることが好ましく、芳香族置換された窒素原子を2～4個有し、かつアルケニル基を少なくとも一つ有する化合物が特に好ましい。

# 【0029】

上記スチリル誘導体及びアントラセン誘導体としては、例えば下記一般式〔1〕～〔6〕で示される化合物が、上記芳香族アミンとしては、例えば、下記一般式〔7〕～〔8〕で示される化合物が挙げられる。

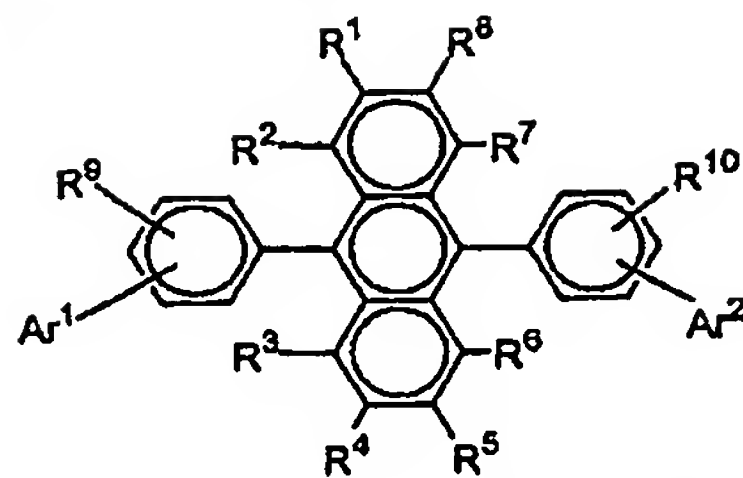
## 【化1】



〔式中、 $R^1 \sim R^8$  は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、置換若しくは未置換の炭素原子数1～20のアルキル基、置換若しくは未置換の炭素原子数1～20のアルコキシ基、置換若しくは未置換の炭素原子数6～30のアリアルオキシ基、置換若しくは未置換の炭素原子数1～20のアルキルチオ基、置換若しくは未置換の炭素原子数6～30のアリアルチオ基、置換若しくは未置換の炭素原子数7～30のアリアルアルキル基、置換若しくは未置換の炭素原子数5～30の単環基、置換若しくは未置換の炭素原子数10～30の縮合多環基又は置換若しくは未置換の炭素原子数5～30の複素環基である。Ar<sup>1</sup> 及びAr<sup>2</sup> は、それぞれ独立に、置換若しくは未置換の炭素原子数6～30のアリアル基又は置換若しくは未置換のアルケニル基であり、置換基としては、置換若しくは未置換の炭素原子数1～20のアルキル基、置換若しくは未置換の炭素原子数1～20のアルコキシ基、置換若しくは未置換の炭素原子数6～30のアリアルオキシ基、置換若しくは未置換の炭素原子数1～20のアルキルチオ基、置換若しくは未置換の炭素原子数6～30のアリアルチオ基、置換若しくは未置換の炭素原子数6～30のアリアルアルキル基、置換若しくは未置換の炭素原子数5～30の単環基、置換若しくは未置換の炭素原子数10～30の縮合多環基又は置換若しくは未置換の炭素原子数5～30の複素環基である。〕

# 【0030】

【化2】

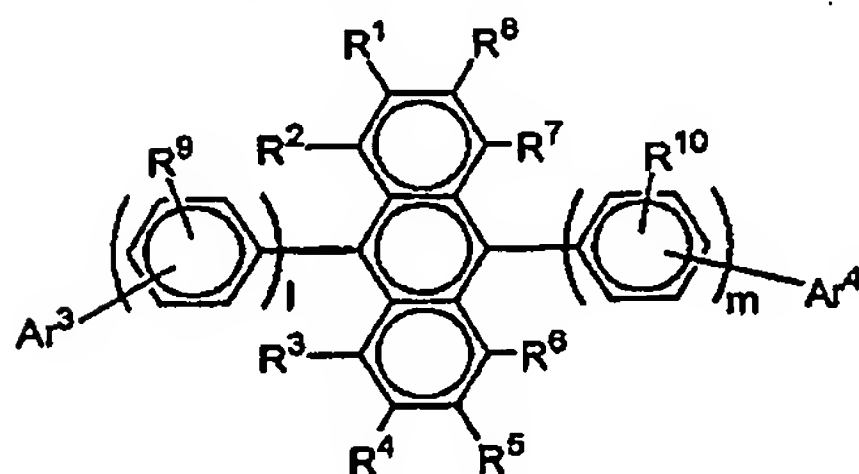


〔2〕

〔式中、 $R^1 \sim R^{10}$  は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、置換若しくは未置換の炭素原子数 1～20 のアルキル基、置換若しくは未置換の炭素原子数 1～20 のアルコキシ基、置換若しくは未置換の炭素原子数 6～30 のアリールオキシ基、置換若しくは未置換の炭素原子数 1～20 のアルキルチオ基、置換若しくは未置換の炭素原子数 6～30 のアリールチオ基、置換若しくは未置換の炭素原子数 7～30 のアリールアルキル基、置換若しくは未置換の炭素原子数 5～30 の単環基、置換若しくは未置換の炭素原子数 10～30 の縮合多環基又は置換若しくは未置換の炭素原子数 5～30 の複素環基である。 $Ar^1$  及び  $Ar^2$  は、それぞれ独立に、置換若しくは未置換の炭素原子数 6～30 のアリール基又は置換若しくは未置換のアルケニル基であり、置換基としては、置換若しくは未置換の炭素原子数 1～20 のアルキル基、置換若しくは未置換の炭素原子数 1～20 のアルコキシ基、置換若しくは未置換の炭素原子数 6～30 のアリールオキシ基、置換若しくは未置換の炭素原子数 1～20 のアルキルチオ基、置換若しくは未置換の炭素原子数 6～30 のアリールチオ基、置換若しくは未置換の炭素原子数 6～30 のアリールアルキル基、置換若しくは未置換の炭素原子数 5～30 の単環基、置換若しくは未置換の炭素原子数 10～30 の縮合多環基又は置換若しくは未置換の炭素原子数 5～30 の複素環基である。〕

【0031】

【化3】

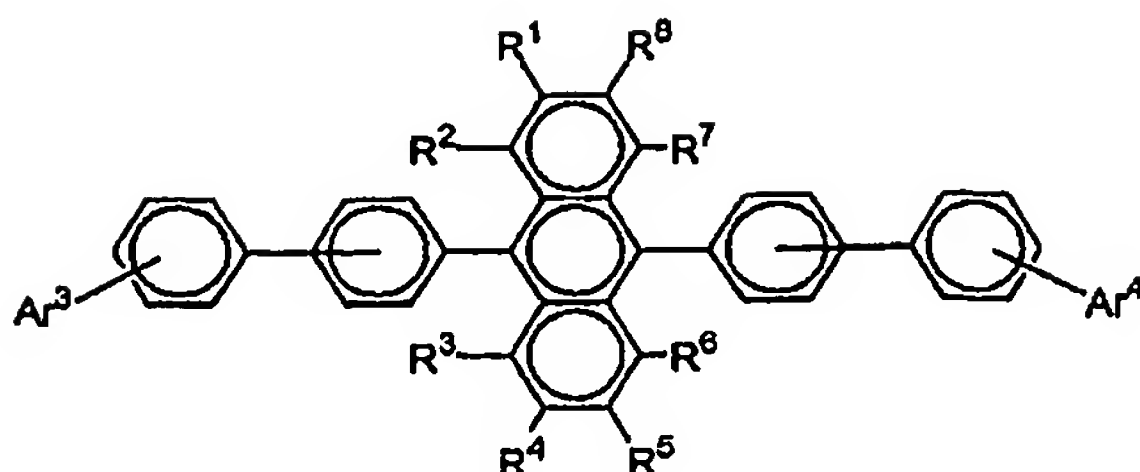


〔3〕

〔式中、 $R^1 \sim R^{10}$  は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、置換若しくは未置換の炭素原子数 1～20 のアルキル基、置換若しくは未置換の炭素原子数 1～20 のアルコキシ基、置換若しくは未置換の炭素原子数 6～30 のアリールオキシ基、置換若しくは未置換の炭素原子数 1～20 のアルキルチオ基、置換若しくは未置換の炭素原子数 6～30 のアリールチオ基、置換若しくは未置換の炭素原子数 7～30 のアリールアルキル基、置換若しくは未置換の炭素原子数 5～30 の単環基、置換若しくは未置換の炭素原子数 10～30 の縮合多環基又は置換若しくは未置換の炭素原子数 5～30 の複素環基である。 $Ar^3$  及び  $Ar^4$  は、それぞれ独立に、置換若しくは未置換の炭素原子数 6～30 のアリール基又は置換若しくは未置換のアルケニル基であり、置換基としては、置換若しくは未置換の炭素原子数 1～20 のアルキル基、置換若しくは未置換の炭素原子数 1～20 のアルコキシ基、置換若しくは未置換の炭素原子数 6～30 のアリールオキシ基、置換若しくは未置換の炭素原子数 1～20 のアルキルチオ基、置換若しくは未置換の炭素原子数 6～30 のアリールチオ基、置換若しくは未置換の炭素原子数 6～30 のアリールアルキル基、置換若しくは未置換の炭素原子数 5～30 の単環基、置換若しくは未置換の炭素原子数 10～30 の縮合多環基、置換若しくは未置換の炭素原子数 5～30 の複素環基又は置換若しくは未置換の炭素原子数 4～40 のアルケニル基である。 $l$  は 1～3、 $m$  は 1～3、かつ  $l+m \geq 2$  である。〕

【0032】

【化4】

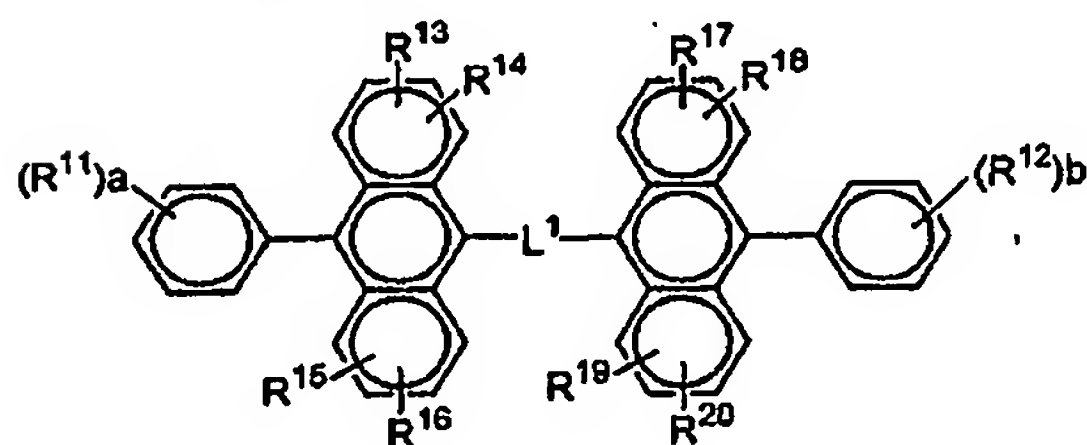


〔4〕

〔式中、 $R^1 \sim R^8$  は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、置換若しくは未置換の炭素原子数 1～20 のアルキル基、置換若しくは未置換の炭素原子数 1～20 のアルコキシ基、置換若しくは未置換の炭素原子数 6～30 のアリールオキシ基、置換若しくは未置換の炭素原子数 1～20 のアルキルチオ基、置換若しくは未置換の炭素原子数 6～30 のアリールチオ基、置換若しくは未置換の炭素原子数 7～30 のアリールアルキル基、置換若しくは未置換の炭素原子数 5～30 の単環基、置換若しくは未置換の炭素原子数 10～30 の縮合多環基又は置換若しくは未置換の炭素原子数 5～30 の複素環基である。 $Ar^3$  及び  $Ar^4$  は、それぞれ独立に、置換若しくは未置換の炭素原子数 6～30 のアリール基又は置換若しくは未置換のアルケニル基であり、置換基としては、置換若しくは未置換の炭素原子数 1～20 のアルキル基、置換若しくは未置換の炭素原子数 1～20 のアルコキシ基、置換若しくは未置換の炭素原子数 6～30 のアリールオキシ基、置換若しくは未置換の炭素原子数 1～20 のアルキルチオ基、置換若しくは未置換の炭素原子数 6～30 のアリールチオ基、置換若しくは未置換の炭素原子数 6～30 のアリールアルキル基、置換若しくは未置換の炭素原子数 5～30 の単環基、置換若しくは未置換の炭素原子数 10～30 の縮合多環基、置換若しくは未置換の炭素原子数 5～30 の複素環基又は置換若しくは未置換の炭素原子数 4～40 のアルケニル基である。〕

【0033】

【化5】

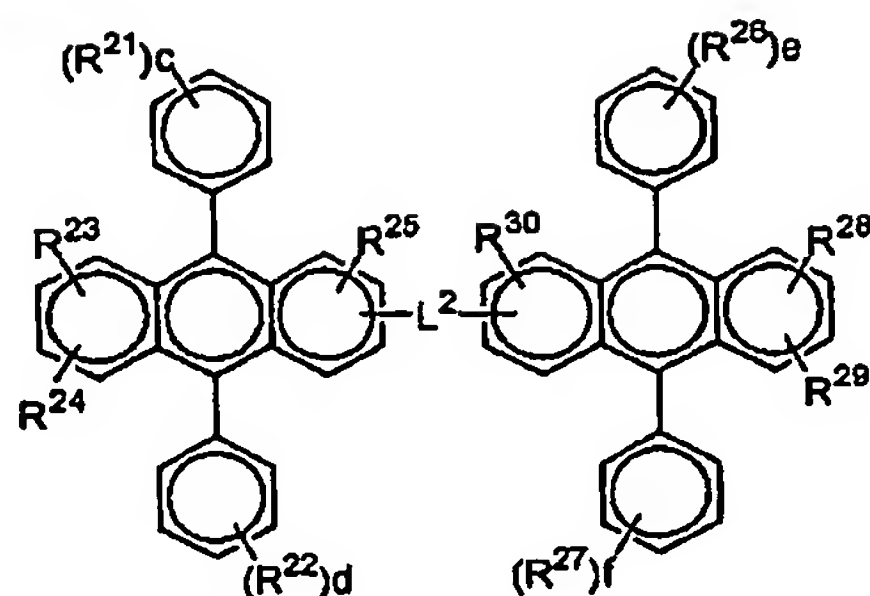


〔5〕

〔式中、 $R^{11} \sim R^{20}$  は、それぞれ独立に、水素原子、アルケニル基、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基又は置換してもよい複素環式基を示し、 $a$  及び  $b$  は、それぞれ 1～5 の整数を示し、それらが 2 以上の場合、 $R^{11}$  同士又は  $R^{12}$  同士は、それぞれにおいて、同一でも異なっているもよく、また、 $R^{11}$  同士又は  $R^{12}$  同士が結合して環を形成しているもよいし、 $R^{13}$  と  $R^{14}$ 、 $R^{15}$  と  $R^{16}$ 、 $R^{17}$  と  $R^{18}$ 、 $R^{19}$  と  $R^{20}$  が互いに結合して環を形成しているもよい。 $L^1$  は、単結合又は  $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-N(R)-$  ( $R$  は、アルキル基又は置換してもよいアリール基である) 又はアリーレン基を示す。〕

【0034】

【化6】

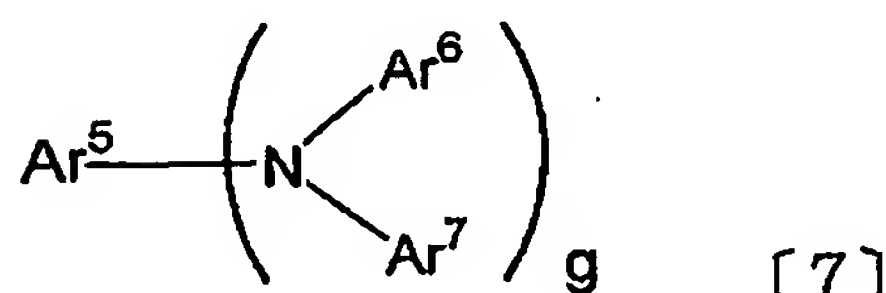


【6】

〔式中、 $R^{21} \sim R^{30}$  は、それぞれ独立に、水素原子、アルケニル基、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基又は置換してもよい複数環式基を示し、 $c, d, e$  及び  $f$  は、それぞれ 1 ～ 5 の整数を示し、それらが 2 以上の場合、 $R^{21}$  同士、 $R^{22}$  同士、 $R^{26}$  同士又は  $R^{27}$  同士は、それぞれにおいて、同一でも異なってもよく、また、 $R^{21}$  同士、 $R^{22}$  同士、 $R^{26}$  同士又は  $R^{27}$  同士が結合して環を形成していてもよいし、 $R^{23}$  と  $R^{24}$ 、 $R^{28}$  と  $R^{29}$  が互いに結合して環を形成していてもよい。 $L^2$  は、単結合又は  $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-N(R)-$  ( $R$  は、アルキル基又は置換してもよいアリール基である) 又はアリーレン基を示す。〕

【0035】

【化7】

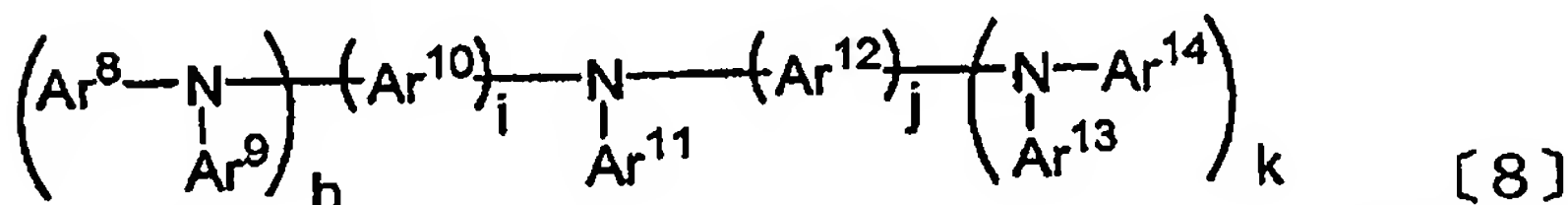


【7】

〔式中、 $Ar^5$ 、 $Ar^6$  及び  $Ar^7$  は、それぞれ独立に、炭素原子数 6 ～ 40 の置換若しくは無置換の一価の芳香族基又はスチリル基を示し、 $g$  は 1 ～ 4 の整数を示す。〕

【0036】

【化8】



【8】

〔式中、 $Ar^8$ 、 $Ar^9$ 、 $Ar^{11}$ 、 $Ar^{13}$  及び  $Ar^{14}$  は、それぞれ独立に、炭素原子数 6 ～ 40 の置換若しくは無置換の一価の芳香族基又はスチリル基を示し、 $Ar^{10}$  及び  $Ar^{12}$  は、それぞれ独立に、炭素原子数 6 ～ 40 の置換若しくは無置換の二価の芳香族基又はスチリレン基を示し、 $h$  及び  $k$  は、それぞれ 0 ～ 2 の整数、 $i$  及び  $j$  は、それぞれ 0 ～ 3 の整数である。〕

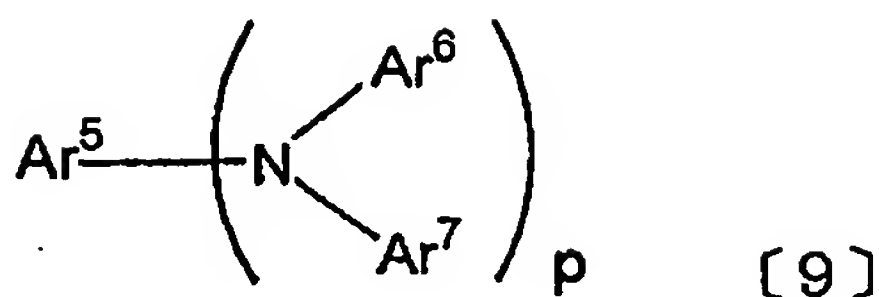
【0037】

青色系ドーパントは、スチリルアミン、アミン置換スチリル化合物又は縮合芳香族環含有化合物であることが好ましい。そのとき、青色系ドーパントは、異なる複数の化合物から構成されていてもよい。上記スチリルアミン及びアミン置換スチリル化合物としては、例えば、下記一般式〔9〕～〔10〕で示される化合物が、上記縮合芳香族環含有化合物としては、例えば、下記一般式〔11〕で示される化合物が挙げられる。

【0038】



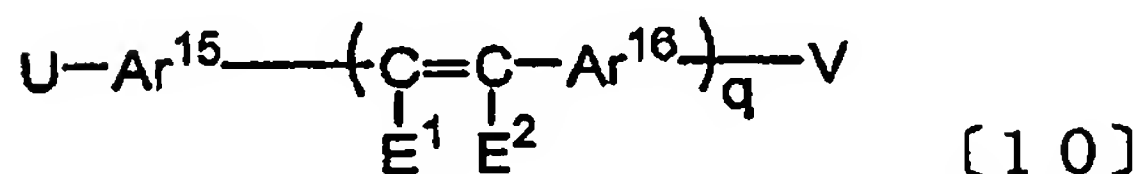
【化 9】



〔式中、 $\text{Ar}^5$ 、 $\text{Ar}^6$  及び  $\text{Ar}^7$  は、それぞれ独立に、炭素原子数 6～40 の置換若しくは無置換の芳香族基又はスチリル基を示し、 $p$  は 1～3 の整数を示す。〕

【0039】

【化 10】



〔式中、 $\text{Ar}^{15}$  及び  $\text{Ar}^{16}$  は、それぞれ独立に、炭素原子数 6～30 のアリーレン基、 $\text{E}^1$  及び  $\text{E}^2$  は、それぞれ独立に、炭素原子数 6～30 のアリール基若しくはアルキル基、水素原子又はシアノ基を示し、 $q$  は 1～3 の整数を示す。U 及び / 又は V は、アミノ基を含む置換基である。〕

該アミノ基は、アリールアミノ基であると好ましい。

【0040】

【化 11】

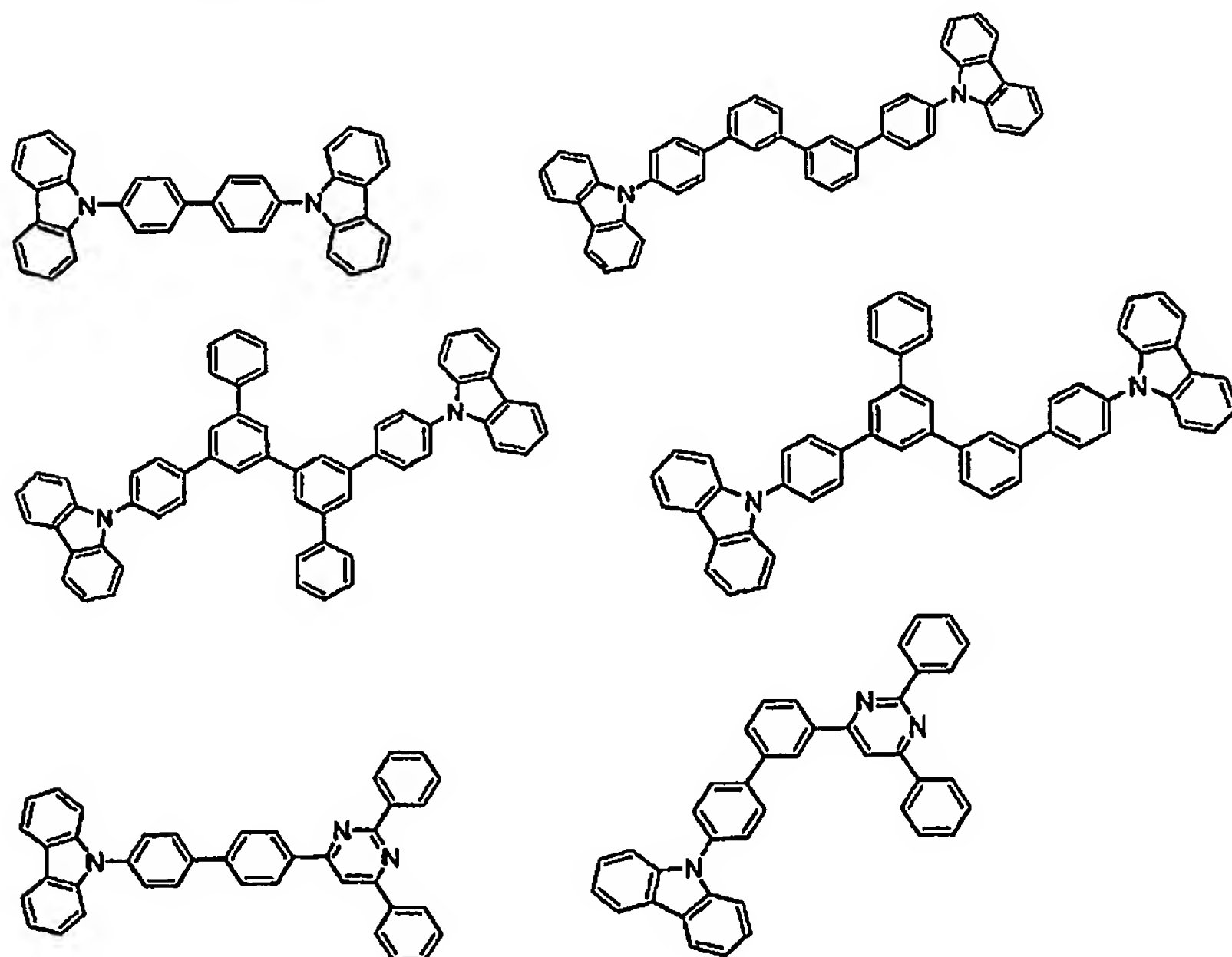


〔式中、A は、炭素原子数 1～16 のアルキル基若しくはアルコキシ基、炭素原子数 6～30 の置換若しくは未置換のアリール基、炭素原子数 6～30 の置換若しくは未置換のアリールアミノ基、又は炭素原子数 6～30 の置換若しくは未置換のアリールアミノ基を示し、B は、炭素原子数 10～40 の縮合芳香族環基を示し、 $r$  は 1～4 の整数を示す。〕

【0041】

また、青色系発光層としては、りん光発光性ドーパントを含む発光層を用いることもできる。この場合、ホスト材料は、カルバゾール環を含む化合物が好ましい。具体例を以下に示す。

【化 12】



## 【0042】

ホスト化合物のその他の具体例としては、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラズロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、芳香族第三アミン化合物、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリデン系化合物、ポルフィリン系化合物、アントラキノジメタン誘導体、アントロン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、カルボジイミド誘導体、フルオレニリデンメタン誘導体、ジスチリルピラジン誘導体、ナフタレンペリレン等の複素環テトラカルボン酸無水物、フタロシアニン誘導体、8-キノリノール誘導体の金属錯体やメタルフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾールを配位子とする金属錯体に代表される各種金属錯体ポリシラン系化合物、ポリ(N-ビニルカルバゾール)誘導体、アニリン系共重合体、チオフェンオリゴマー、ポリチオフェン等の導電性高分子オリゴマー、ポリチオフェン誘導体、ポリフェニレン誘導体、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体等の高分子化合物等が挙げられる。ホスト化合物は単独で使用しても良いし、2種以上を併用しても良い。

## 【0043】

りん光発光性ドーパントは、三重項励起子から発光することのできる化合物である。その種類は、三重項励起子から発光する限り特に制限はないが、具体的には、Ir、Ru、Pd、Pt、Os、またはRe原子を含む金属錯体であることが好ましく、この中でも、ポルフィリン金属錯体又はオルトメタル化金属錯体が好ましい。ポルフィリン金属錯体としては、ポルフィリン白金錯体が好ましい。オルトメタル化金属錯体を形成する配位子としては種々のものがあるが、好ましい配位子としては、2-フェニルピリジン誘導体、7,8-ベンゾキノリン誘導体、2-(2-チエニル)ピリジン誘導体、2-(1-ナフチル)ピリジン誘導体、2-フェニルキノリン誘導体等が挙げられる。これらの誘導体は必要に応じて置換基を有しても良い。特に、フッ素化物、トリフルオロメチル基を導入したものが、青色系ドーパントとしては好ましい。さらに補助配位子としてアセチルアセトナート、ピクリン酸等の上記配位子以外の配位子を有していてもよい。りん光発光性ドーパントは単独で使用しても良いし、2種以上を併用してもよい。

## 【0044】

りん光発光性ドーパントの青色系発光層における含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、好ましくは0.1~70質量%であり、より好ましくは1~30質量%である。りん光発光性ドーパントの含有量が0.1質量%未満では、添加の効果が十分に発揮されない場合があり、70質量%を超えると、いわゆる濃度消光と言われる現象により素子性能が低下する場合がある。

## 【0045】

青色系発光層には、必要に応じて正孔輸送材、電子輸送材、ポリマーバインダーを含有してもよい。

## 【0046】

青色系発光層の膜厚は、好ましくは5~50nm、より好ましくは7~50nm、最も好ましくは10~50nmである。5nm未満では、発光層形成が困難なため、色度の調整が困難となる場合があり、50nmを超えると、駆動電圧が上昇する場合がある。

## 【0047】

## (2) 黄色~赤色系発光層

黄色~赤色系発光層は、好ましくは、発光の最大波長が540~700nmである発光層であり、正孔輸送性のホスト材料と、黄色~赤色系ドーパントからなる。ホスト材料は、スチリル誘導体、アントラセン誘導体、芳香族アミン、8-ヒドロキシキノリン又はその誘導体の金属錯体であることが好ましい。スチリル誘導体、アントラセン誘導体、芳香族アミンの具体例としては、青色系発光層で用いられるホスト材料を黄色~赤色系発光層にも用いることができる。8-ヒドロキシキノリン又はその誘導体の金属錯体の具体例と

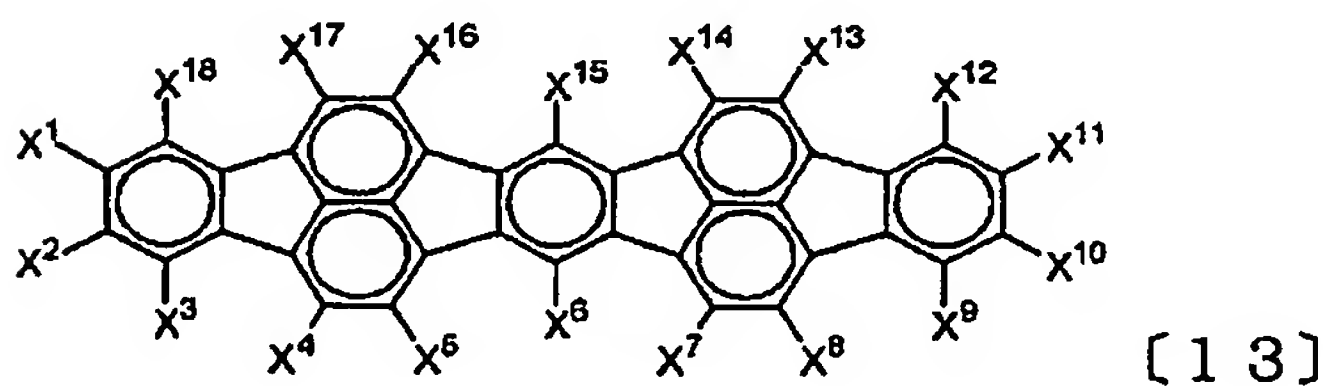
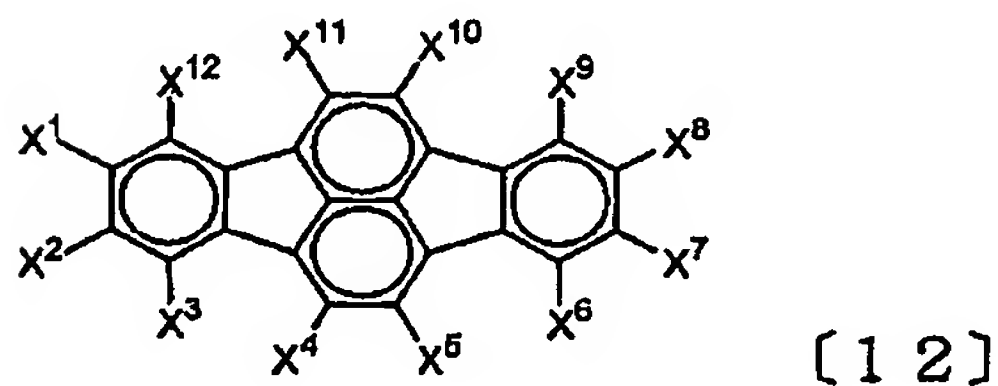
しては、オキシシン（一般に、8-キノリノール又は8-ヒドロキシキノリン）のキレートを含む金属キレートオキシノイド化合物、例えば、トリス（8-キノリノール）アルミニウムを用いることができる。ホスト材料として、アントラセン誘導体を用いる場合は、青色系発光層と黄色～赤色系発光層に用いるホスト材料は同一でも異なっても構わない。ホスト材料としてスチリル誘導体や芳香族アミンのような正孔輸送性の化合物を用いた場合は、青色系発光層と黄色～赤色系発光層に用いるホスト材料は異なっていることが好ましい。

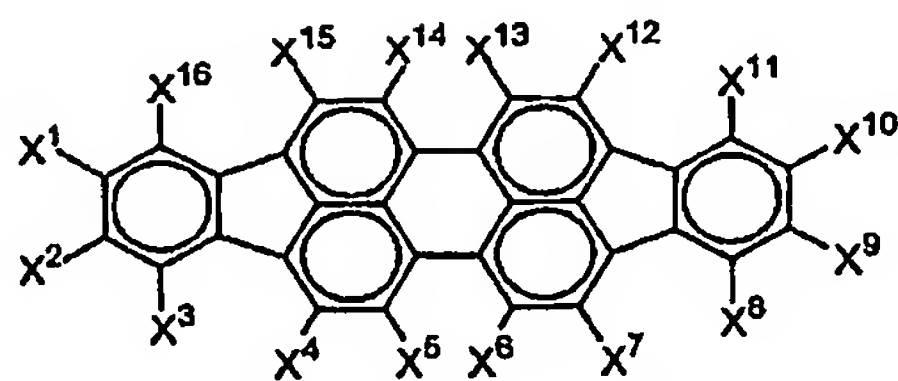
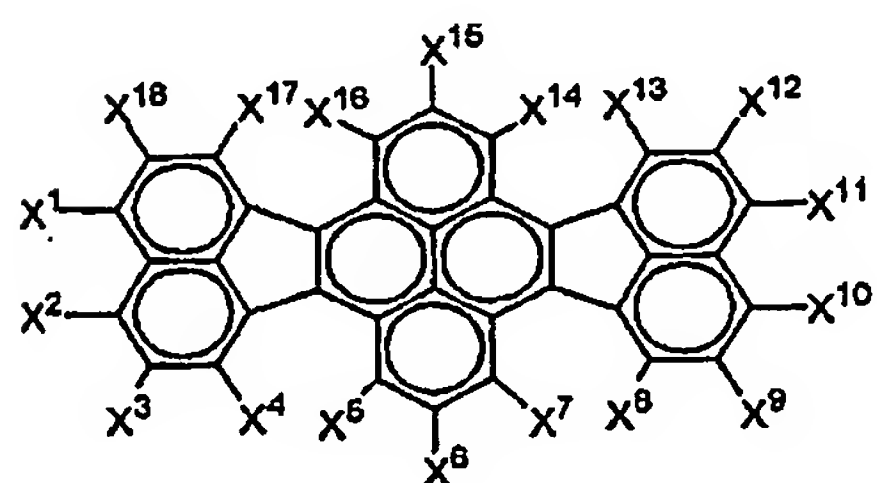
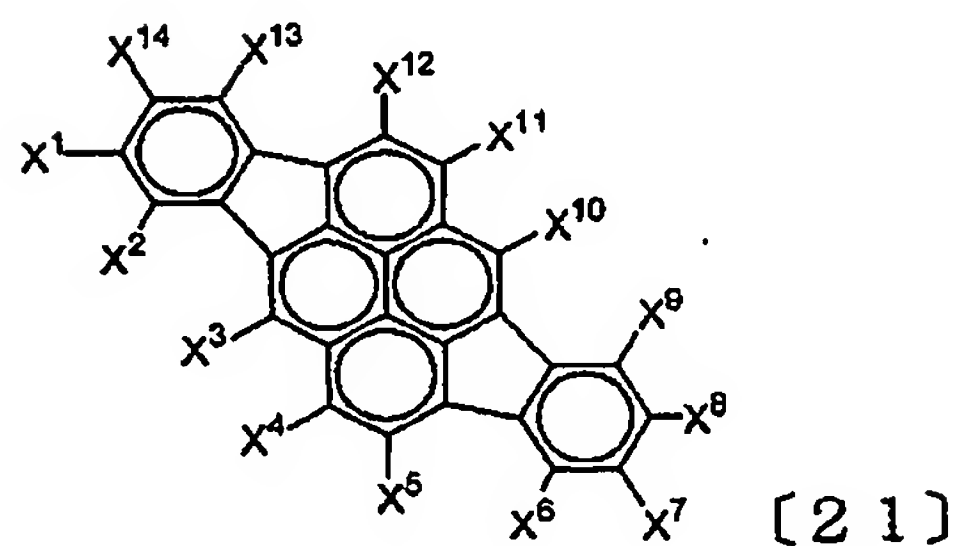
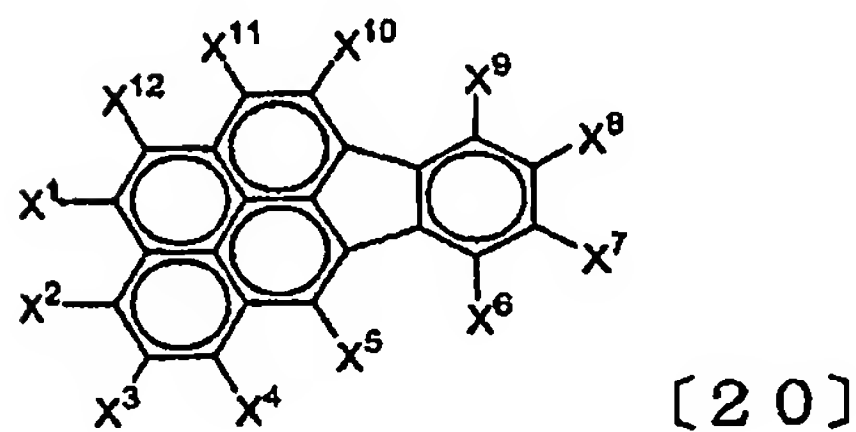
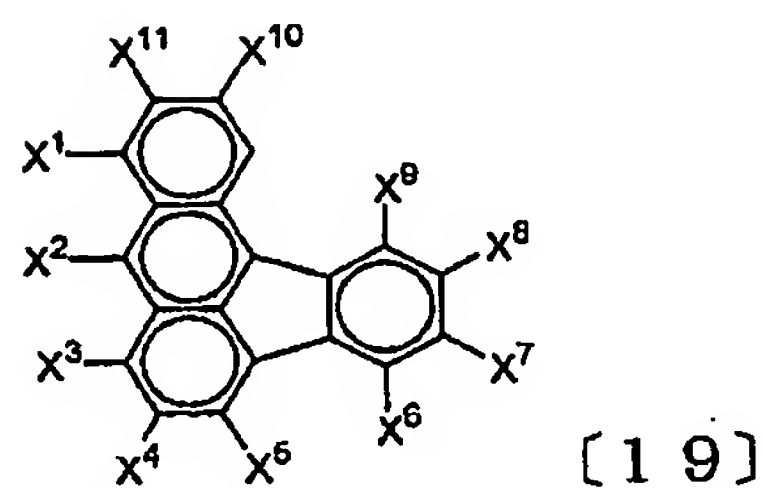
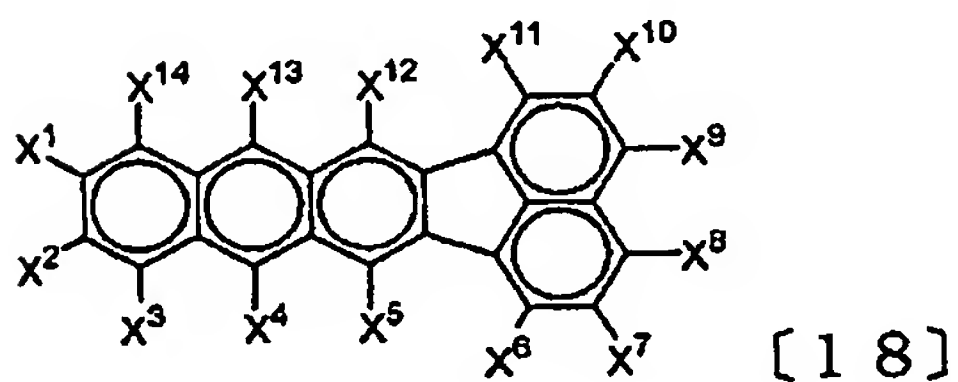
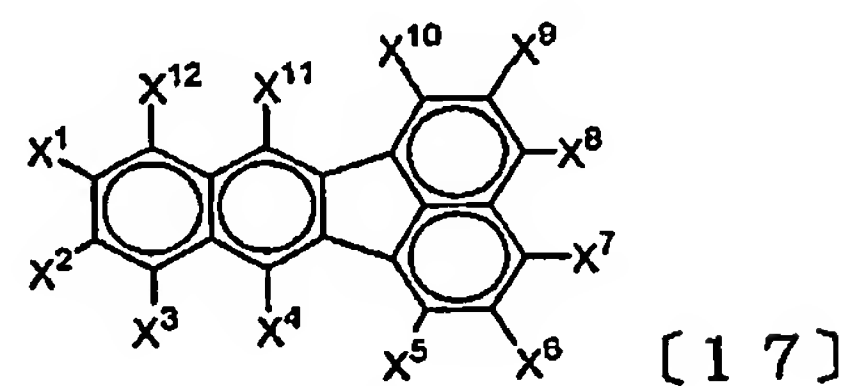
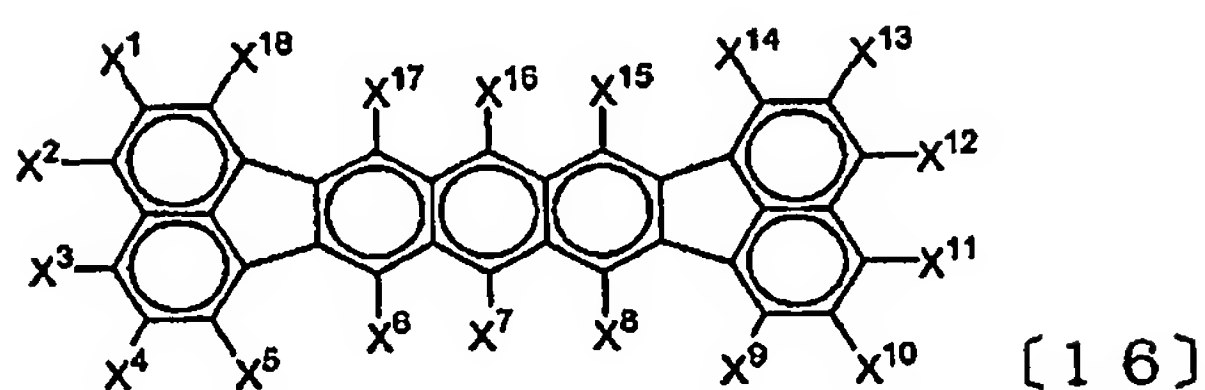
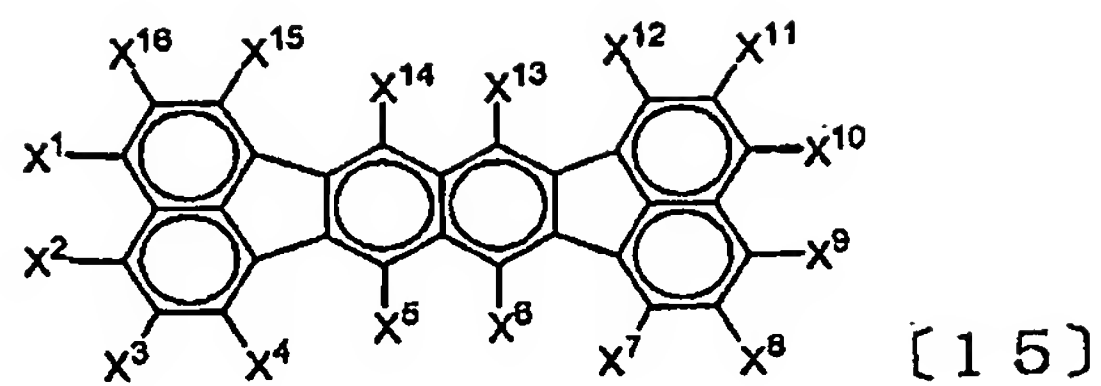
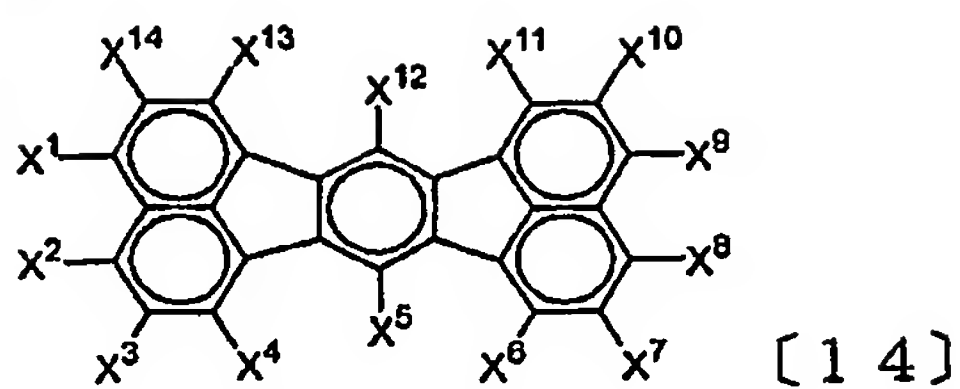
【0048】

黄色～赤色系ドーパントは、少なくとも一つのフルオランテン骨格又はペリレン骨格を有する蛍光性化合物が使用でき、例えば、下記一般式〔12〕～〔28〕で示される化合物が挙げられる。

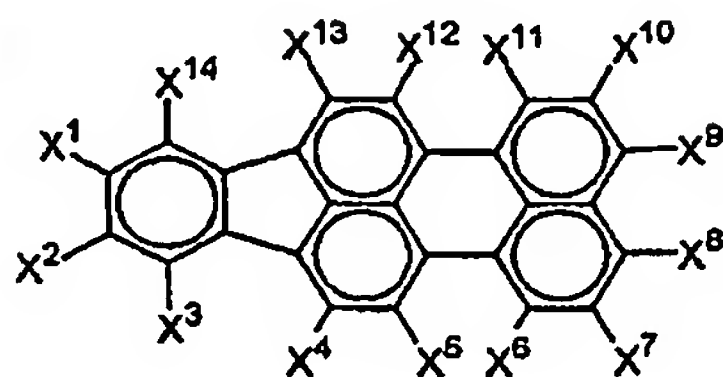
【0049】

【化13】

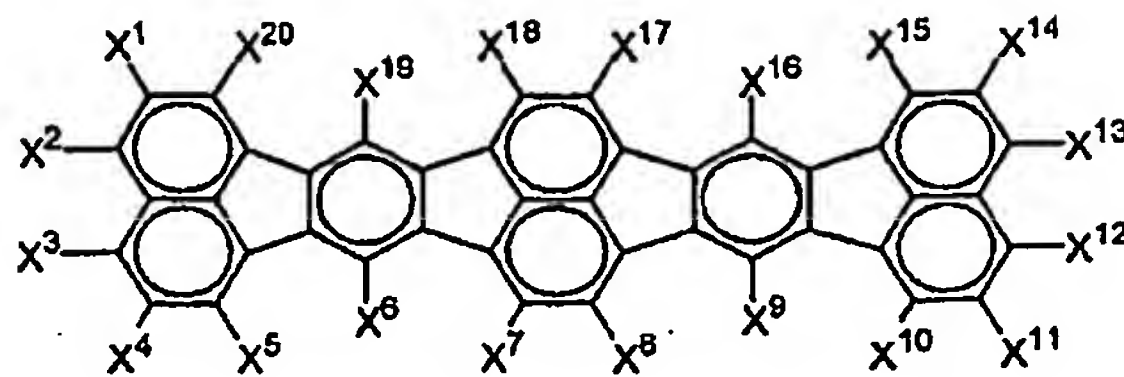




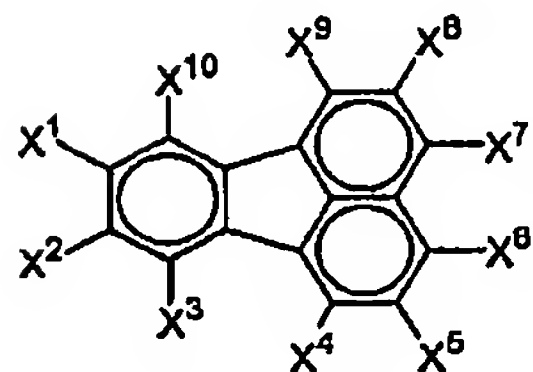




[24]



[25]



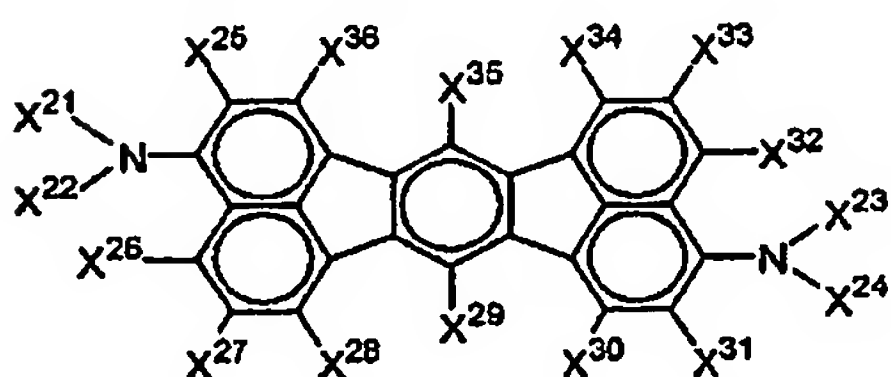
[26]

〔式中、 $X^1 \sim X^{20}$  は、それぞれ独立に、水素原子、直鎖、分岐若しくは環状の炭素原子数 1～20 のアルキル基、直鎖、分岐若しくは環状の炭素原子数 1～20 のアルコキシ基、置換若しくは無置換の炭素原子数 6～30 のアリール基、置換若しくは無置換の炭素原子数 6～30 のアリールオキシ基、置換若しくは無置換の炭素原子数 6～30 のアリールアミノ基、置換若しくは無置換の炭素原子数 1～30 のアルキルアミノ基、置換若しくは無置換の炭素原子数 7～30 のアリールアルキルアミノ基又は置換若しくは無置換の炭素原子数 8～30 のアルケニル基であり、隣接する置換基及び  $X^1 \sim X^{20}$  は、結合して環状構造を形成していてもよい。隣接する置換基がアリール基の時は、置換基は同一であってもよい。〕

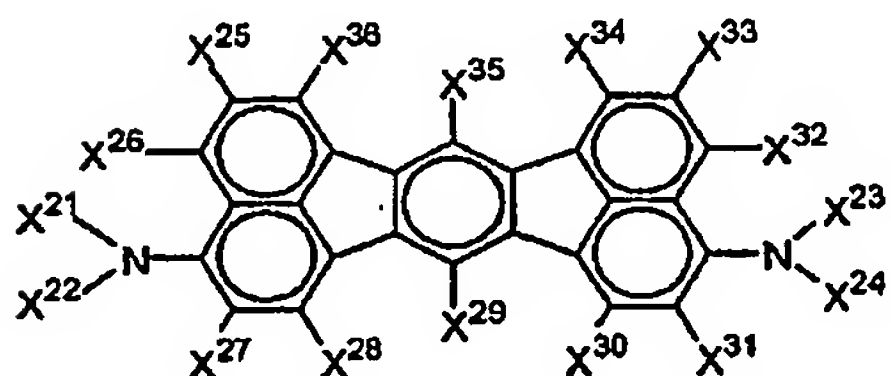
また、一般式〔12〕～〔26〕の化合物は、アミノ基又はアルケニル基を含有すると好ましい。

【0050】

【化14】



[27]



[28]

〔式中、 $X^{21} \sim X^{24}$  は、それぞれ独立に、炭素原子数 1～20 のアルキル基、置換若しくは無置換の炭素原子数 6～30 のアリール基であり、 $X^{21}$  と  $X^{22}$  及び／又は  $X^{23}$  と  $X^{24}$  は、炭素-炭素結合又は  $-O-$ 、 $-S-$  を介して結合していてもよい。 $X^{25} \sim X^{36}$  は、水素原子、直鎖、分岐若しくは環状の炭素原子数 1～20 のアルキル基、直鎖、分岐若しくは環状の炭素原子数 1～20 のアルコキシ基、置換若しくは無置換の炭素原子数 6～30 のアリール基、置換若しくは無置換の炭素原子数 6～30 のアリールオキシ基、置換若しくは無置換の炭素原子数 6～30 のアリールアミノ基、置換若しくは無置換の炭素原子数 1～30 のアルキルアミノ基、置換若しくは無置換の炭素原子数 7～30

のアリールアルキルアミノ基又は置換若しくは無置換の炭素原子数8～30のアルケニル基であり、隣接する置換基及び $X^{25} \sim X^{36}$ は、結合して環状構造を形成していてもよい。]

各式中の置換基 $X^{25} \sim X^{36}$ の少なくとも一つがアミン又はアルケニル基を含有すると好ましい。

#### 【0051】

また、フルオランテン骨格を有する蛍光性化合物は、高効率及び長寿命を得るために電子供与性基を含有することが好ましい。好ましい電子供与性基は、置換若しくは未置換のアリールアミノ基である。さらに、フルオランテン骨格を有する蛍光性化合物は、縮合環数5以上が好ましく、6以上が特に好ましい。これは、蛍光性化合物が540～700 nmの蛍光ピーク波長を示すため、より色純度の高い白色発光とすることができるからである。

#### 【0052】

また、黄色～赤色系発光層としては、りん光発光性ドーパントを添加した発光層を用いることができる。この場合のホスト材料は、カルバゾール環を含む化合物が好ましく、青色系発光層で用いられる化合物を用いることができる。

りん光発光性ドーパントは、三重項励起子から発光することのできる化合物であり、三重項励起子から発光する限り特に制限されない。好ましくは、Ir、Ru、Pd、Pt、Os、またはRe原子を含む金属錯体であることであり、この中でも、ポルフィリン金属錯体又はオルトメタル化金属錯体が好ましい。オルトメタル化金属錯体を形成する配位子としては種々のものがあるが、好ましい配位子としては、2-フェニルピリジン誘導体、7,8-ベンゾキノリン誘導体、2-(1-ナフチル)ピリジン誘導体、2-フェニルキノリン誘導体等が挙げられる。これらの誘導体は必要に応じて置換基を有してもよい。特に、黄色～赤色系ドーパントとしては、2-フェニルキノリン誘導体、2-(2-チエニル)ピリジン誘導体等が好ましい。さらに補助配位子として、アセチルアセトナート、ピクリン酸等の上記配位子以外の配位子を有していてもよい。

#### 【0053】

りん光発光性ドーパントの黄色～赤色系発光層における含有量は、目的に応じて適宜選択することができる。好ましくは0.1～70質量%であり、より好ましくは、1～30質量%である。りん光発光性ドーパントの含有量が0.1質量%未満では、添加効果が十分に発揮しない場合がある。70質量%を超えると、いわゆる濃度消光と言われる現象が顕著になり素子性能が低下する場合がある。

#### 【0054】

黄色～赤色系発光層の膜厚は、好ましくは10～50 nm、より好ましくは20～50 nm、最も好ましくは30～50 nmである。10 nm未満では、発光効率が低下する場合があり、50 nmを超えると、駆動電圧が上昇する場合がある。

#### 【0055】

### 2. 正孔障壁層

正孔障壁層は、第一発光層から第二発光層への正孔の注入を制限し、各発光層からの発光量を調節する層である。

#### 【0056】

正孔障壁層には、第一発光層よりもイオン化ポテンシャルの大きい化合物であれば、種々の有機化合物、無機化合物を用いることができる。

具体的な正孔障壁層の材料として、含窒素複素環を含む化合物や金属錯体等を挙げることができる。含窒素複素環を含む化合物としては、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、フェナントロリン誘導体、8-ヒドロキシキノリン又はその誘導体の金属錯体等が挙げられる。

#### 【0057】

正孔障壁層の膜厚は、好ましくは1～30 nm、より好ましくは1～20 nmである。30 nmを超えると、駆動電圧が上昇する場合がある。一方、1 nm未満では、正孔の注

入を制限できない場合がある。

【0058】

3. 他の有機層

(1) 第一の有機層

陽極と第一発光層の間に、第一の有機層として、正孔注入層、正孔輸送層又は有機半導体層等を設けることができる。正孔注入層又は正孔輸送層は、発光層への正孔注入を助け、発光領域まで輸送する層であって、正孔移動度が大きく、イオン化エネルギーが通常5.5 eV以下と小さい。正孔注入層は、エネルギーレベルの急な変化を緩和する等、エネルギーレベルを調整するために設ける。このような正孔注入層又は正孔輸送層としては、より低い電界強度で正孔を発光層に輸送する材料が好ましく、さらに正孔の移動度が、例えば $10^4 \sim 10^6$  V/cmの電界印加時に、少なくとも $10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/V・秒であるものが好ましい。正孔注入層又は正孔輸送層を形成する材料としては、従来、光導伝材料において正孔の電荷輸送材料として慣用されているものや、有機EL素子の正孔注入層に使用されている公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。

【0059】

このような正孔注入層又は正孔輸送層の形成材料としては、具体的には、例えば、トリアゾール誘導体（米国特許3, 112, 197号明細書等参照）、オキサジアゾール誘導体（米国特許3, 189, 447号明細書等参照）、イミダゾール誘導体（特公昭37-16096号公報等参照）、ポリアリアルカン誘導体（米国特許3, 615, 402号明細書、同第3, 820, 989号明細書、同第3, 542, 544号明細書、特公昭45-555号公報、同51-10983号公報、特開昭51-93224号公報、同55-17105号公報、同56-4148号公報、同55-108667号公報、同55-156953号公報、同56-36656号公報等参照）、ピラゾリン誘導体及びピラゾロン誘導体（米国特許第3, 180, 729号明細書、同第4, 278, 746号明細書、特開昭55-88064号公報、同55-88065号公報、同49-105537号公報、同55-51086号公報、同56-80051号公報、同56-88141号公報、同57-45545号公報、同54-112637号公報、同55-74546号公報等参照）、フェニレンジアミン誘導体（米国特許第3, 615, 404号明細書、特公昭51-10105号公報、同46-3712号公報、同47-25336号公報、特開昭54-53435号公報、同54-110536号公報、同54-119925号公報等参照）、アリアルアミン誘導体（米国特許第3, 567, 450号明細書、同第3, 180, 703号明細書、同第3, 240, 597号明細書、同第3, 658, 520号明細書、同第4, 232, 103号明細書、同第4, 175, 961号明細書、同第4, 012, 376号明細書、特公昭49-35702号公報、同39-27577号公報、特開昭55-144250号公報、同56-119132号公報、同56-22437号公報、西独特許第1, 110, 518号明細書等参照）、アミノ置換カルコン誘導体（米国特許第3, 526, 501号明細書等参照）、オキサゾール誘導体（米国特許第3, 257, 203号明細書等）に開示のもの）、スチリルアントラセン誘導体（特開昭56-46234号公報等参照）、フルオレノン誘導体（特開昭54-110837号公報等参照）、ヒドラゾン誘導体（米国特許第3, 717, 462号明細書、特開昭54-59143号公報、同55-52063号公報、同55-52064号公報、同55-46760号公報、同55-85495号公報、同57-11350号公報、同57-148749号公報、特開平2-311591号公報等参照）、スチルベン誘導体（特開昭61-210363号公報、同第61-228451号公報、同61-14642号公報、同61-72255号公報、同62-47646号公報、同62-36674号公報、同62-10652号公報、同62-30255号公報、同60-93455号公報、同60-94462号公報、同60-174749号公報、同60-175052号公報等参照）、シラザン誘導体（米国特許第4, 950, 950号明細書）、ポリシラン系（特開平2-204996号公報）、アニリン系共重合体（特開平2-282263号公報）、特開平1-211399号公報に開示されている導電性高分子オリゴマー（特にチオフェンオリゴ



マー)等を挙げることができる。

#### 【0060】

正孔注入層又は正孔輸送層の材料としては、上記のものを使用することができるが、ポルフィリン化合物(特開昭63-295695号公報等)に開示のもの)、芳香族第三級アミン化合物及びスチリルアミン化合物(米国特許第4,127,412号明細書、特開昭53-27033号公報、同54-58445号公報、同54-149634号公報、同54-64299号公報、同55-79450号公報、同55-144250号公報、同56-119132号公報、同61-295558号公報、同61-98353号公報、同63-295695号公報等参照)、芳香族第三級アミン化合物を用いることもできる。また、米国特許第5,061,569号に記載されている2個の縮合芳香族環を分子内に有する、例えば、4,4'-ビス(N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ)ビフェニル、また、特開平4-308688号公報に記載されているトリフェニルアミンユニットが3つスターバースト型に連結された4,4',4"-トリス(N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ)トリフェニルアミン等を挙げることができる。さらに、発光層の材料として示した前述の芳香族ジメチリジン系化合物の他、p型Si、p型SiC等の無機化合物も正孔注入層又は正孔輸送層の材料として使用することができる。

#### 【0061】

この正孔注入層又は正孔輸送層は、上述した材料の1種又は2種以上からなる一層で構成されてもよいし、また、正孔注入層又は正孔輸送層とは別種の化合物からなる正孔注入層又は正孔輸送層を積層したものであってもよい。

正孔注入層又は正孔輸送層の膜厚は、特に限定されないが、好ましくは、20~200nmである。

#### 【0062】

有機半導体層は、発光層への正孔注入又は電子注入を助ける層であって、 $10^{-10}$  S/cm以上の導電率を有するものが好適である。このような有機半導体層の材料としては、含チオフエノオリゴマーや特開平8-193191号公報に記載の含アリールアミンオリゴマー等の導電性オリゴマー、含アリールアミンデンドリマー等の導電性デンドリマー等を用いることができる。

有機半導体層の膜厚は、特に限定されないが、好ましくは、10~1,000nmである。

#### 【0063】

##### (2) 第二の有機層

陰極と第二発光層の間に、第二の有機層として、電子注入層又は電子輸送層等を設けることができる。電子注入層又は電子輸送層は、発光層への電子の注入を助ける層であって、電子移動度が大きい。電子注入層は、エネルギーレベルの急な変化を緩和する等、エネルギーレベルを調整するために設ける。

#### 【0064】

電子輸送層は、数nm~数 $\mu$ mの膜厚で適宜選ばれるが、 $10^4 \sim 10^6$  V/cmの電界印加時に、電子移動度が $10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/Vs以上であるものが好ましい。尚、電子移動度は、正孔移動度と同様の方法で測定できる。

#### 【0065】

電子注入層又は電子輸送層に用いられる材料としては、8-ヒドロキシキノリン又はその誘導体の金属錯体、オキサジアゾール誘導体が好適である。

#### 【0066】

上記8-ヒドロキシキノリン又はその誘導体の金属錯体の具体例としては、オキシニン(一般に、8-キノリノール又は8-ヒドロキシキノリン)のキレートを含む金属キレートオキシノイド化合物、例えば、発光材料の項に記載したトリス(8-キノリノール)アルミニウム(Alq)を用いることができる。

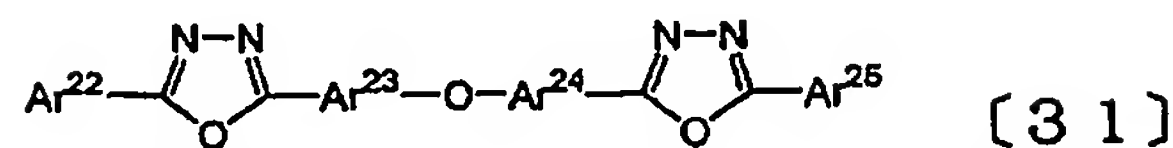
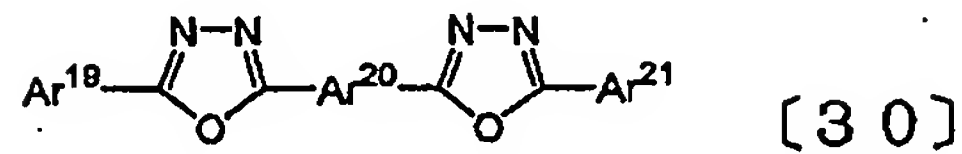
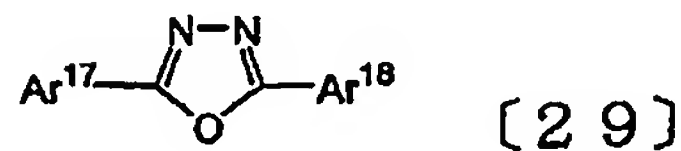
#### 【0067】

一方、オキサジアゾール誘導体としては、下記一般式〔29〕~〔31〕で表わされる



電子伝達化合物が挙げられる。

【化 1 5】



(式中、 $Ar^{17}$ ,  $Ar^{18}$ ,  $Ar^{19}$ ,  $Ar^{21}$ ,  $Ar^{22}$ ,  $Ar^{25}$  は、それぞれ置換又は無置換のアリール基を示し、それぞれ互いに同一であっても異なってもよい。また、 $Ar^{20}$ ,  $Ar^{23}$ ,  $Ar^{24}$  は、置換又は無置換のアリーレン基を示し、それぞれ同一であっても異なってもよい)

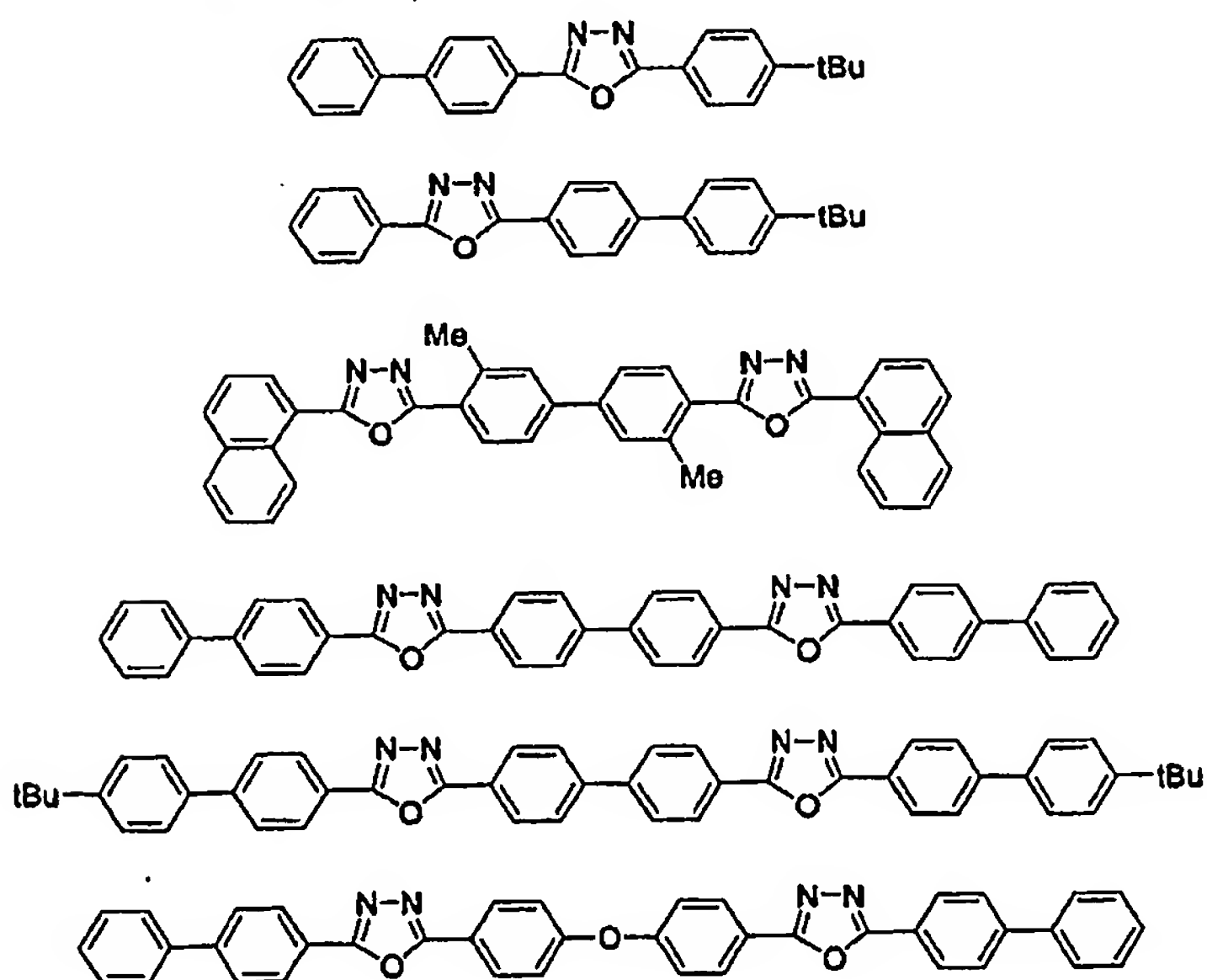
【0068】

ここで、アリール基としては、フェニル基、ビフェニル基、アントラニル基、ペリレニル基、ピレニル基等が挙げられる。また、アリーレン基としては、フェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基、アントラニレン基、ペリレニレン基、ピレニレン基等が挙げられる。また、置換基としては、炭素数1~10のアルキル基、炭素数1~10のアルコキシ基又はシアノ基等が挙げられる。この電子伝達化合物は、薄膜形成性のものが好ましい。

【0069】

上記電子伝達性化合物の具体例としては、下記のを挙げる事ができる。

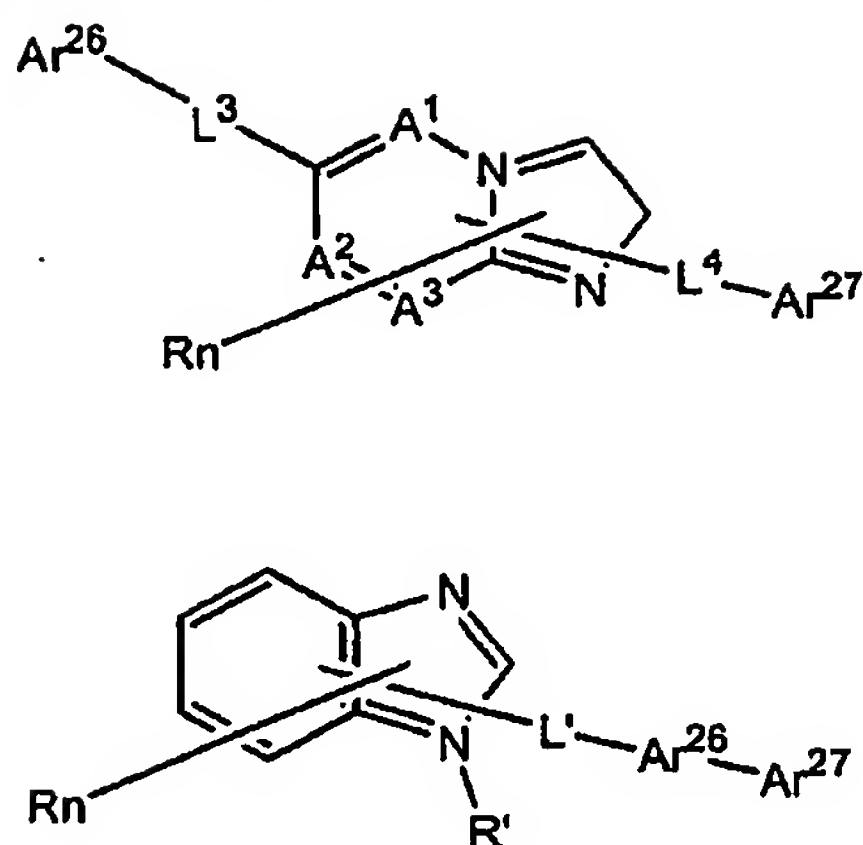
【化 1 6】



【0070】

下記式で表される含窒素複素環誘導体

【化 17】



(式中、 $A^1 \sim A^3$  は、窒素原子又は炭素原子である。

$R$  及び  $R'$  は、置換基を有していてもよい炭素数 6 ～ 60 のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数 3 ～ 60 のヘテロアリール基、炭素数 1 ～ 20 のアルキル基、炭素数 1 ～ 20 のハロアルキル基、炭素数 1 ～ 20 のアルコキシ基であり、 $n$  は 0 から 5 の整数であり、 $n$  が 2 以上の整数であるとき、複数の  $R$  は、互いに同一又は異なってもよい。

また、隣接する複数の  $R$  基同士で互いに結合して、置換又は未置換の炭素環式脂肪族環、あるいは、置換又は未置換の炭素環式芳香族環を形成していてもよい。

$Ar^{26}$  は、置換基を有していてもよい炭素数 6 ～ 60 のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数 3 ～ 60 のヘテロアリール基である。

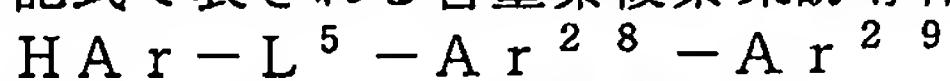
$Ar^{27}$  は、水素原子、炭素数 1 ～ 20 のアルキル基、炭素数 1 ～ 20 のハロアルキル基、炭素数 1 ～ 20 のアルコキシ基、置換基を有していてもよい炭素数 6 ～ 60 のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数 3 ～ 60 のヘテロアリール基である。

ただし、 $Ar^{26}$ 、 $Ar^{27}$  のいずれか一方は、置換基を有していてもよい炭素数 10 ～ 60 の縮合環基、置換基を有していてもよい炭素数 3 ～ 60 のヘテロ縮合環基である。

$L^3$ 、 $L^4$  及び  $L'$  は、それぞれ単結合、置換基を有していてもよい炭素数 6 ～ 60 の縮合環、置換基を有していてもよい炭素数 3 ～ 60 のヘテロ縮合環又は置換基を有していてもよいフルオレニレン基である。)

## 【0071】

下記式で表される含窒素複素環誘導体



(式中、 $HAr$  は、置換基を有していてもよい炭素数 3 ～ 40 の含窒素複素環であり、

$L^5$  は、単結合、置換基を有していてもよい炭素数 6 ～ 60 のアリーレン基、置換基を有していてもよい炭素数 3 ～ 60 のヘテロアリーレン基又は置換基を有していてもよいフルオレニレン基であり、

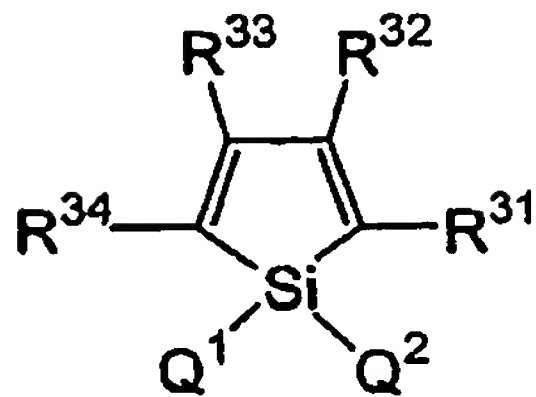
$Ar^{28}$  は、置換基を有していてもよい炭素数 6 ～ 60 の 2 価の芳香族炭化水素基であり、

$Ar^{29}$  は、置換基を有していてもよい炭素数 6 ～ 60 のアリール基、又は置換基を有していてもよい炭素数 3 ～ 60 のヘテロアリール基である。)

## 【0072】

特開平第 09-087616 号公報に示されている、下記式で表されるシラシクロペンタジエン誘導体を用いた電界発光素子

【化18】

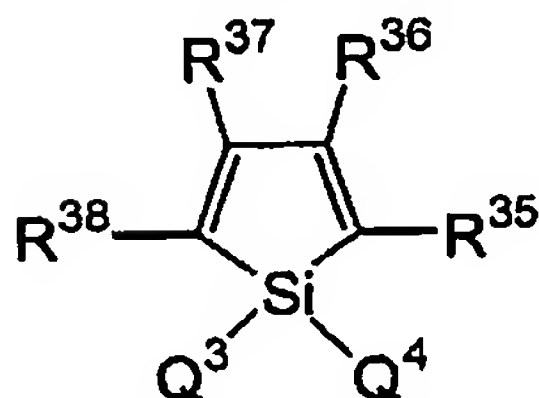


(式中、 $Q^1$  及び  $Q^2$  は、それぞれ独立に炭素数1から6までの飽和若しくは不飽和の炭化水素基、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アルキニルオキシ基、ヒドロキシ基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のヘテロ環又は  $Q^1$  と  $Q^2$  が結合して飽和又は不飽和の環を形成した構造であり、 $R^{31} \sim R^{34}$  は、それぞれ独立に、水素、ハロゲン、置換もしくは無置換の炭素数1から6までのアルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、パーフルオロアルキル基、パーフルオロアルコキシ基、アミノ基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アゾ基、アルキルカルボニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、スルフィニル基、スルフォニル基、スルファニル基、シリル基、カルバモイル基、アリール基、ヘテロ環基、アルケニル基、アルキニル基、ニトロ基、ホルミル基、ニトロソ基、ホルミルオキシ基、イソシアノ基、シアネート基、イソシアネート基、チオシアネート基、イソチオシアネート基、もしくはシアノ基又は隣接した場合には置換若しくは無置換の環が縮合した構造である。)

【0073】

特開平第09-194487号公報に示されている下記式で表されるシラシクロペンタジエン誘導体

【化19】



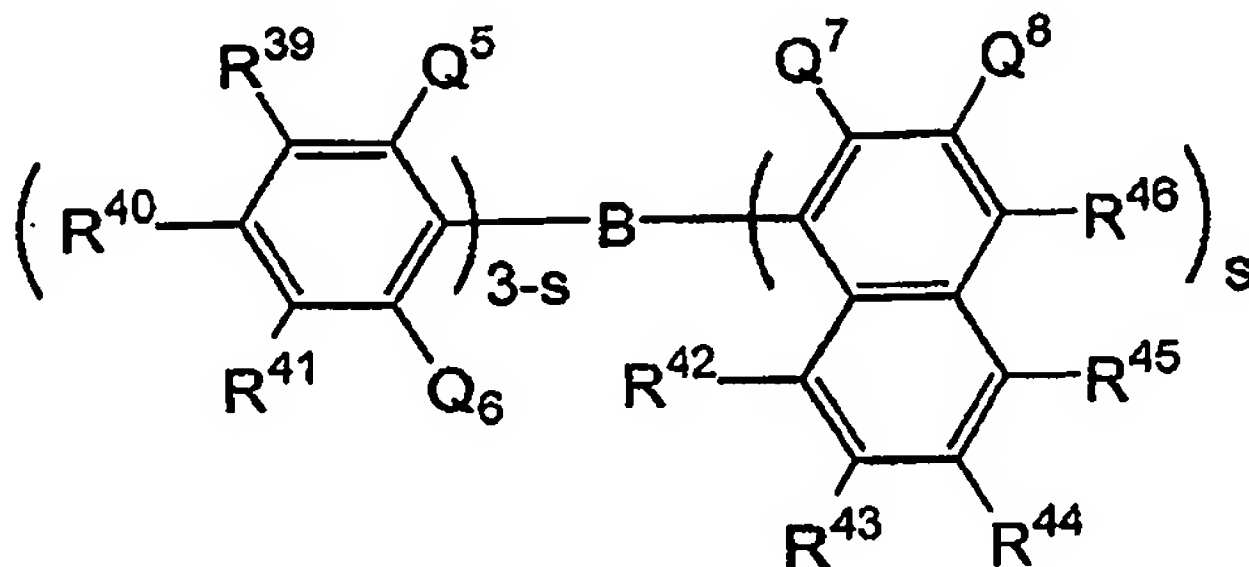
(式中、 $Q^3$  及び  $Q^4$  は、それぞれ独立に、炭素数1から6までの飽和もしくは不飽和の炭化水素基、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アルキニルオキシ基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環又は  $Q^3$  と  $Q^4$  が結合して飽和もしくは不飽和の環を形成した構造であり、 $R^{35} \sim R^{38}$  は、それぞれ独立に、水素、ハロゲン、置換もしくは無置換の炭素数1から6までのアルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、パーフルオロアルキル基、パーフルオロアルコキシ基、アミノ基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アゾ基、アルキルカルボニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、スルフィニル基、スルフォニル基、スルファニル基、シリル基、カルバモイル基、アリール基、ヘテロ環基、アルケニル基、アルキニル基、ニトロ基、ホルミル基、ニトロソ基、ホルミルオキシ基、イソシアノ基、シアネート基、イソシアネート基、チオシアネート基、イソチオシアネート基、もしくはシアノ基又は隣接した場合には置換もしくは無置換の環が縮合した構造である(但し、 $R^{35}$  及び  $R^{38}$  がフェニル基の場合、 $Q^3$  及び  $Q^4$  は、アルキル基及びフェニル基ではなく、 $R^{35}$  及び  $R^{38}$  がチエニル基の場合、 $Q^3$  及び  $Q^4$  は、一価炭化水素基を、 $R^{36}$  及び  $R^{37}$  は、アルキル基、アリール基、アルケニル基又は  $R^{36}$  と  $R^{37}$  が結合して環を形成する脂肪族基を同時に満たさない構造であり、 $R^{35}$  及び  $R^{38}$  がシリル基の場合、 $R^{36}$ 、 $R^{37}$ 、 $Q^3$  及び  $Q^4$  は、それぞれ独立に、炭素数1から6の一価炭化水素基又は水素原子でなく、 $R^{35}$  及び  $R^{36}$  でベンゼン環が縮合した構造の場合、 $Q^3$  及

び  $Q^4$  は、アルキル基及びフェニル基ではない。))

【0074】

特再第 2000-040586 号公報に示されている下記式で表されるボラン誘導体

【化 20】

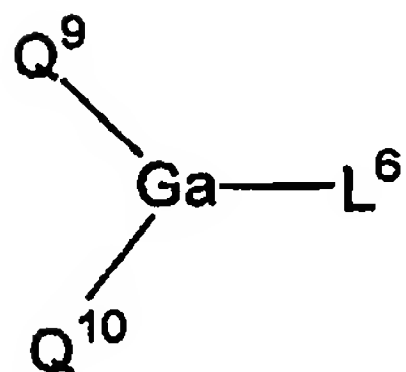


(式中、 $R^{39} \sim R^{46}$  及び  $Q^8$  は、それぞれ独立に、水素原子、飽和もしくは不飽和の炭化水素基、芳香族基、ヘテロ環基、置換アミノ基、置換ボリル基、アルコキシ基又はアリールオキシ基を示し、 $Q^5$ 、 $Q^6$  及び  $Q^7$  は、それぞれ独立に、飽和もしくは不飽和の炭化水素基、芳香族基、ヘテロ環基、置換アミノ基、アルコキシ基又はアリールオキシ基を示し、 $Q^7$  と  $Q^8$  の置換基は、相互に結合して縮合環を形成してもよく、 $s$  は 1~3 の整数を示し、 $s$  が 2 以上の場合、 $Q^7$  は異なってもよい。但し、 $s$  が 1、 $Q^5$ 、 $Q^6$  及び  $R^{40}$  がメチル基であって、 $R^{46}$  が水素原子又は置換ボリル基の場合、及び  $s$  が 3 で  $Q^7$  がメチル基の場合を含まない。)

【0075】

特開平 10-088121 号公報に示されている下記式で示される化合物

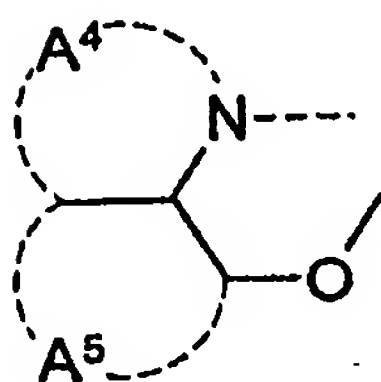
【化 21】



(式中、 $Q^9$ 、 $Q^{10}$  は、それぞれ独立に、下記式 (1) で示される配位子を表し、 $L^6$  は、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のシクロアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換の複素環基、 $-OR^{47}$  ( $R^{47}$  は水素原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のシクロアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換の複素環基である。) 又は  $-O-Ga-Q^{11}$  ( $Q^{12}$ ) ( $Q^{11}$  及び  $Q^{12}$  は、 $Q^9$  及び  $Q^{10}$  と同じ意味を表す。) で示される配位子を表す。)

【0076】

【化 22】



(1)

(式中、環  $A^4$  及び  $A^5$  は、置換基を有してよい互いに縮合した 6 員アリール環構造である。)

【0077】

この金属錯体は、 $n$  型半導体としての性質が強く、電子注入能力が大きい。さらには、錯体形成時の生成エネルギーも低いために、形成した金属錯体の金属と配位子との結合性



も強固になり、発光材料としての蛍光量子効率も大きくなっている。

#### 【0078】

上記式の配位子を形成する環A<sup>4</sup>及びA<sup>5</sup>の置換基の具体的な例を挙げると、塩素、臭素、ヨウ素、フッ素のハロゲン原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ステアシル基、トリクロロメチル基等の置換もしくは未置換のアルキル基、フェニル基、ナフチル基、3-メチルフェニル基、3-メトキシフェニル基、3-フルオロフェニル基、3-トリクロロメチルフェニル基、3-トリフルオロメチルフェニル基、3-ニトロフェニル基等の置換もしくは未置換のアリール基、メトキシ基、n-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、トリクロロメトキシ基、トリフルオロエトキシ基、ペンタフルオロプロポキシ基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロポキシ基、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロポキシ基、6-（パーフルオロエチル）ヘキシルオキシ基等の置換もしくは未置換のアルコキシ基、フェノキシ基、p-ニトロフェノキシ基、p-tert-ブチルフェノキシ基、3-フルオロフェノキシ基、ペンタフルオロフェニル基、3-トリフルオロメチルフェノキシ基等の置換もしくは未置換のアリールオキシ基、メチルチオ基、エチルチオ基、tert-ブチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基、トリフルオロメチルチオ基等の置換もしくは未置換のアルキルチオ基、フェニルチオ基、p-ニトロフェニルチオ基、p-tert-ブチルフェニルチオ基、3-フルオロフェニルチオ基、ペンタフルオロフェニルチオ基、3-トリフルオロメチルフェニルチオ基等の置換もしくは未置換のアリールチオ基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジフェニルアミノ基等のモノ又はジ置換アミノ基、ビス（アセトキシメチル）アミノ基、ビス（アセトキシエチル）アミノ基、ビス（アセトキシプロピル）アミノ基、ビス（アセトキシブチル）アミノ基等のアシルアミノ基、水酸基、シロキシ基、アシル基、メチルカルバモイル基、ジメチルカルバモイル基、エチルカルバモイル基、ジエチルカルバモイル基、プロピルカルバモイル基、ブチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基等のカルバモイル基、カルボン酸基、スルホン酸基、イミド基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、アントラニル基、フェナントリル基、フルオレニル基、ピレニル基等のアリール基、ピリジニル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、トリアジニル基、インドリニル基、キノリニル基、アクリジニル基、ピロリジニル基、ジオキサニル基、ピペリジニル基、モルフォリジニル基、ピペラジニル基、トリアチニル基、カルバゾリル基、フラニル基、チアゾフェニル基、オキサゾリル基、オキサジアゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、チアゾリル基、チアジアゾリル基、ベンゾチアゾリル基、トリアゾリル基、イミダゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、プラニル基等の複素環基等がある。また、以上の置換基同士が結合してさらなる6員アリール環もしくは複素環を形成してもよい。

#### 【0079】

電子を輸送する領域又は陰極と有機層の界面領域に、還元性ドーパントを含有してもよい。ここで、還元性ドーパントとは、電子輸送性化合物を還元ができる物質と定義される。従って、一定の還元性を有するものであれば、様々なものが用いられ、例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属、アルカリ金属の酸化物、アルカリ金属のハロゲン化物、アルカリ土類金属の酸化物、アルカリ土類金属のハロゲン化物、希土類金属の酸化物又は希土類金属のハロゲン化物、アルカリ金属の有機錯体、アルカリ土類金属の有機錯体、希土類金属の有機錯体からなる群から選択される少なくとも一つの物質を好適に使用することができる。

#### 【0080】

また、より具体的に、好ましい還元性ドーパントとしては、Na（仕事関数：2.36 eV）、K（仕事関数：2.28 eV）、Rb（仕事関数：2.16 eV）及びCs（仕事関数：1.95 eV）からなる群から選択される少なくとも一つのアルカリ金属や、Ca（仕事関数：2.9 eV）、Sr（仕事関数：2.0~2.5 eV）、及びBa（仕事

関数: 2.52 eV) からなる群から選択される少なくとも一つのアルカリ土類金属が挙げられる。仕事関数が 2.9 eV 以下のものが特に好ましい。これらのうち、より好ましい還元性ドーパントは、K、Rb 及び Cs からなる群から選択される少なくとも一つのアルカリ金属であり、さらに好ましくは、Rb 又は Cs であり、最も好ましくは、Cs である。これらのアルカリ金属は、特に還元能力が高く、電子注入域への比較的少量の添加により、有機 EL 素子における発光輝度の向上や長寿命化が図られる。また、仕事関数が 2.9 eV 以下の還元性ドーパントとして、これら 2 種以上のアルカリ金属の組み合わせも好ましく、特に、Cs を含んだ組み合わせ、例えば、Cs と Na、Cs と K、Cs と Rb あるいは Cs と Na と K との組み合わせであることが好ましい。Cs を組み合わせて含むことにより、還元能力を効率的に発揮することができ、電子注入域への添加により、有機 EL 素子における発光輝度の向上や長寿命化が図られる。

#### 【0081】

本発明においては、陰極と有機層の間に、絶縁体や半導体で構成される電子注入層をさらに設けてもよい。この時、電流のリークを有効に防止して、電子注入性を向上させることができる。このような絶縁体としては、アルカリ金属カルコゲナイド、アルカリ土類金属カルコゲナイド、アルカリ金属のハロゲン化物及びアルカリ土類金属のハロゲン化物からなる群から選択される少なくとも一つの金属化合物を使用するのが好ましい。電子注入層がこれらのアルカリ金属カルコゲナイド等で構成されていれば、電子注入性をさらに向上させることができる点で好ましい。具体的に、好ましいアルカリ金属カルコゲナイドとしては、例えば、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{LiO}$ 、 $\text{Na}_2\text{S}$ 、 $\text{Na}_2\text{Se}$  及び  $\text{NaO}$  が挙げられ、好ましいアルカリ土類金属カルコゲナイドとしては、例えば、 $\text{CaO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BeO}$ 、 $\text{BaS}$ 、及び  $\text{CaSe}$  が挙げられる。また、好ましいアルカリ金属のハロゲン化物としては、例えば、 $\text{LiF}$ 、 $\text{NaF}$ 、 $\text{KF}$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{KCl}$  及び  $\text{NaCl}$  等が挙げられる。また、好ましいアルカリ土類金属のハロゲン化物としては、例えば、 $\text{CaF}_2$ 、 $\text{BaF}_2$ 、 $\text{SrF}_2$ 、 $\text{MgF}_2$  及び  $\text{BeF}_2$  といったフッ化物や、フッ化物以外のハロゲン化物が挙げられる。

#### 【0082】

また、電子輸送層を構成する半導体としては、Ba、Ca、Sr、Yb、Al、Ga、In、Li、Na、Cd、Mg、Si、Ta、Sb 及び Zn の少なくとも一つの元素を含む酸化物、窒化物又は酸化窒化物等の一種単独又は二種以上の組み合わせが挙げられる。また、電子輸送層を構成する無機化合物が、微結晶又は非晶質の絶縁性薄膜であることが好ましい。電子輸送層がこれらの絶縁性薄膜で構成されていれば、より均質な薄膜が形成されるために、ダークスポット等の画素欠陥を減少させることができる。尚、このような無機化合物としては、上述したアルカリ金属カルコゲナイド、アルカリ土類金属カルコゲナイド、アルカリ金属のハロゲン化物及びアルカリ土類金属のハロゲン化物等が挙げられる。

#### 【0083】

電子注入層又は電子輸送層の膜厚は、特に限定されないが、好ましくは、1~100 nm である。

#### 【0084】

青色系発光層又は第一の有機層は、酸化剤を含むことが好ましい。好ましい酸化剤としては、電子吸引力又は電子アクセプターである。例えば、ルイス酸、各種キノン誘導体、ジシアノキノジメタン誘導体、芳香族アミンとルイス酸で形成された塩類がある。特に好ましいルイス酸は、塩化鉄、塩化アンチモン、塩化アルミニウム等である。

#### 【0085】

黄色~赤色系発光層又は第二の有機層は、還元剤を含むことが好ましい。好ましい還元剤は、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アルカリ金属酸化物、アルカリ土類酸化物、希土類酸化物、アルカリ金属ハロゲン化物、アルカリ土類ハロゲン化物、希土類ハロゲン化物、アルカリ金属と芳香族化合物で形成される錯体である。特に好ましいアルカリ金属は Cs、Li、Na、K である。

## 【0086】

## 4. 無機化合物層

陽極及び／又は陰極に接して無機化合物層を有していてもよい。無機化合物層は、付着改善層として機能する。無機化合物層に使用される好ましい無機化合物としては、アルカリ金属酸化物、アルカリ土類酸化物、希土類酸化物、アルカリ金属ハロゲン化物、アルカリ土類ハロゲン化物、希土類ハロゲン化物、 $\text{SiO}_x$ 、 $\text{AlO}_x$ 、 $\text{SiN}_x$ 、 $\text{SiON}$ 、 $\text{AlON}$ 、 $\text{GeO}_x$ 、 $\text{LiO}_x$ 、 $\text{LiON}$ 、 $\text{TiO}_x$ 、 $\text{TiON}$ 、 $\text{TaO}_x$ 、 $\text{TaON}$ 、 $\text{TaN}_x$ 、C等各種酸化物、窒化物、酸化窒化物である。特に陽極に接する層の成分としては、 $\text{SiO}_x$ 、 $\text{AlO}_x$ 、 $\text{SiN}_x$ 、 $\text{SiON}$ 、 $\text{AlON}$ 、 $\text{GeO}_x$ 、Cが安定な注入界面層を形成して好ましい。また、特に陰極に接する層の成分としては、 $\text{LiF}$ 、 $\text{MgF}_2$ 、 $\text{CaF}_2$ 、 $\text{MgF}_2$ 、 $\text{NaF}$ が好ましい。

無機化合物層の膜厚は、特に限定されないが、好ましくは、 $0.1\text{ nm} \sim 100\text{ nm}$ である。

## 【0087】

発光層を含む各有機層及び無機化合物層を形成する方法は、特に限定されないが、例えば、蒸着法、スピコート法、キャスト法、LB法等の公知の方法を適用することができる。また、得られる有機EL素子の特性が均一となり、また、製造時間が短縮できることから、電子注入層と発光層とは同一方法で形成することが好ましく、例えば、電子注入層を蒸着法で製膜する場合には、発光層も蒸着法で製膜することが好ましい。

## 【0088】

## 5. 電極

陽極としては、仕事関数の大きい（例えば、 $4.0\text{ eV}$ 以上）金属、合金、電気伝導性化合物又はこれらの混合物を使用することが好ましい。具体的には、インジウムチンオキサイド（ITO）、インジウムジンクオキサイド、スズ、酸化亜鉛、金、白金、パラジウム等の1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

陽極の厚さは、 $10 \sim 1,000\text{ nm}$ が好ましく、 $10 \sim 200\text{ nm}$ がより好ましい。

## 【0089】

陰極には、仕事関数の小さい（例えば、 $4.0\text{ eV}$ 未満）金属、合金、電気伝導性化合物又はこれらの混合物を使用することが好ましい。具体的には、マグネシウム、アルミニウム、インジウム、リチウム、ナトリウム、銀等の1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

陰極の厚さは、 $10 \sim 1,000\text{ nm}$ が好ましく、 $10 \sim 200\text{ nm}$ がより好ましい。

## 【0090】

陽極又は陰極の少なくとも一方は、発光層から放射された光を外部に有効に取り出すことが出来るように、光透過率が10%以上の値であることが好ましい。

## 【0091】

電極は、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、電子ビーム蒸着法、CVD法、MOCVD法、プラズマCVD法等により製造できる。

## 【実施例】

## 【0092】

以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。尚、各例で得られた有機EL素子の評価は下記の通りである。

## 【0093】

(1) 初期性能: CIE1931色度座標にて色度を測定し、評価した。

(2) 発光効率: 素子に所定の電圧を印加し、ミノルタ製輝度計CS-1000を用いて輝度を測定した。また、同時にケースレー製電流計を用いて電流値を測定した。得られた輝度及び電流値より発光効率を算出した。

(3) イオン化ポテンシャル（以下、IPと表す）: 理研計器製AC-1を用いて測定した。

(4) アフィニティレベル（以下、Afと表す）:  $Af = IP - E_g$ とした。（ただし、



E<sub>g</sub>は紫外可視吸収スペクトルから算出した光学的バンドギャップを表す。)

(5) 正孔移動度: オプテル社製TOF-301を用いて、Time of Flight法で測定した。

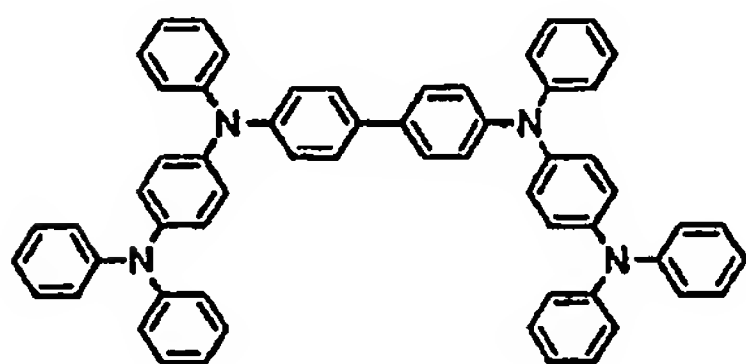
【0094】

#### 実施例1

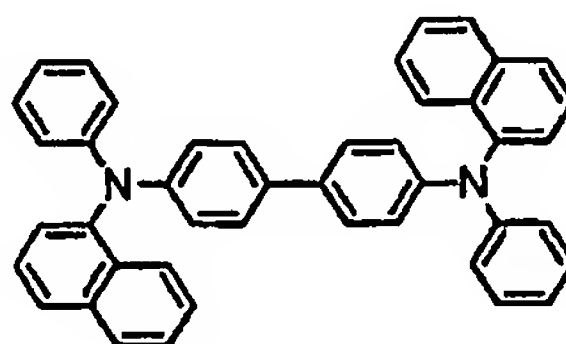
(有機EL素子の形成)

25mm×75mm×1.1mm厚のITO透明電極(陽極)付きガラス基板(ジオマテック社製)をイソプロピルアルコール中で超音波洗浄を5分間行なった後、UVオゾン洗浄を30分間行なった。洗浄後の透明電極ライン付きガラス基板を真空蒸着装置の基板ホルダーに装着し、まず透明電極ラインが形成されている側の面上に前記透明電極を覆うようにして膜厚60nmのN,N'-ビス(N,N'-ジフェニル-4-アミノフェニル)-N,N'-ジフェニル-4,4'-ジアミノ-1,1'-ビフェニル膜(以下「TPD232膜」と略記する)を成膜した。このTPD232膜は、正孔注入層として機能する。TPD232膜の成膜に続けて、このTPD232膜上に膜厚20nmの4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル膜(以下「NPD膜」と略記する)を成膜した。このNPD膜は正孔輸送層として機能する。TPD232とNPDの構造を下記に示す。

【化23】



〔TPD232〕



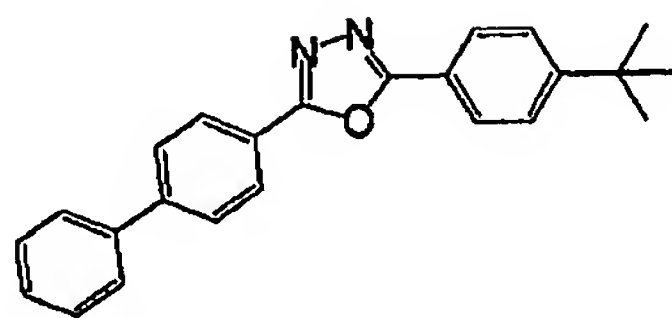
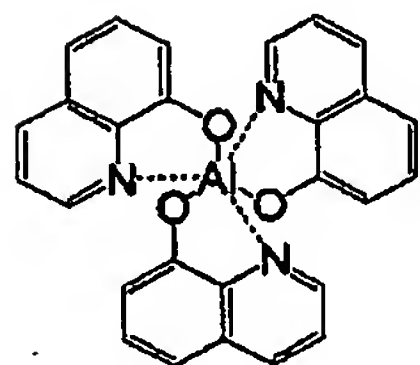
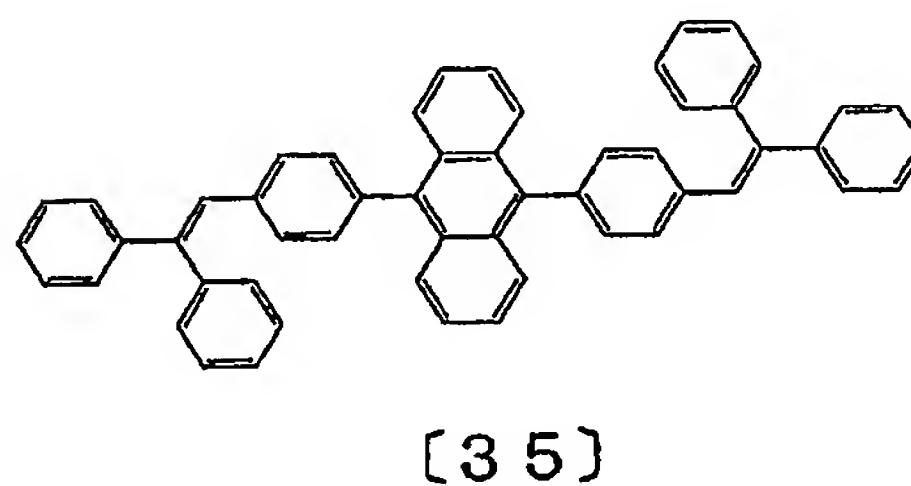
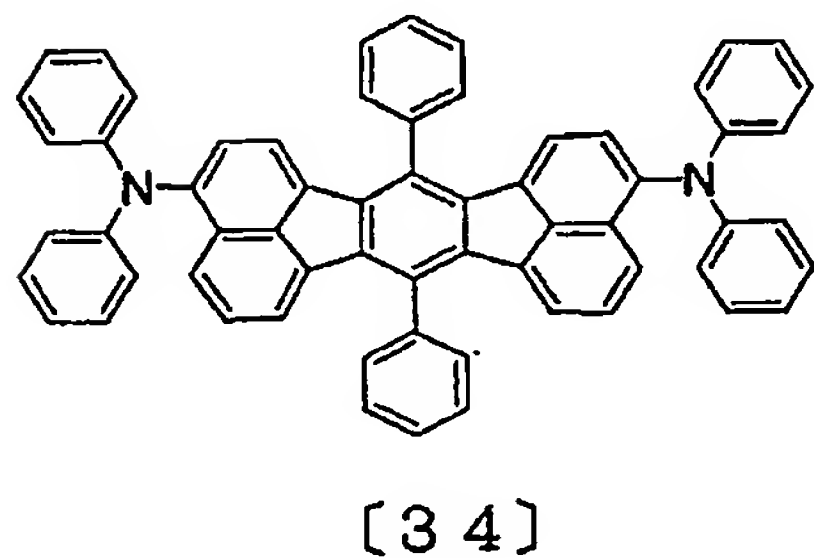
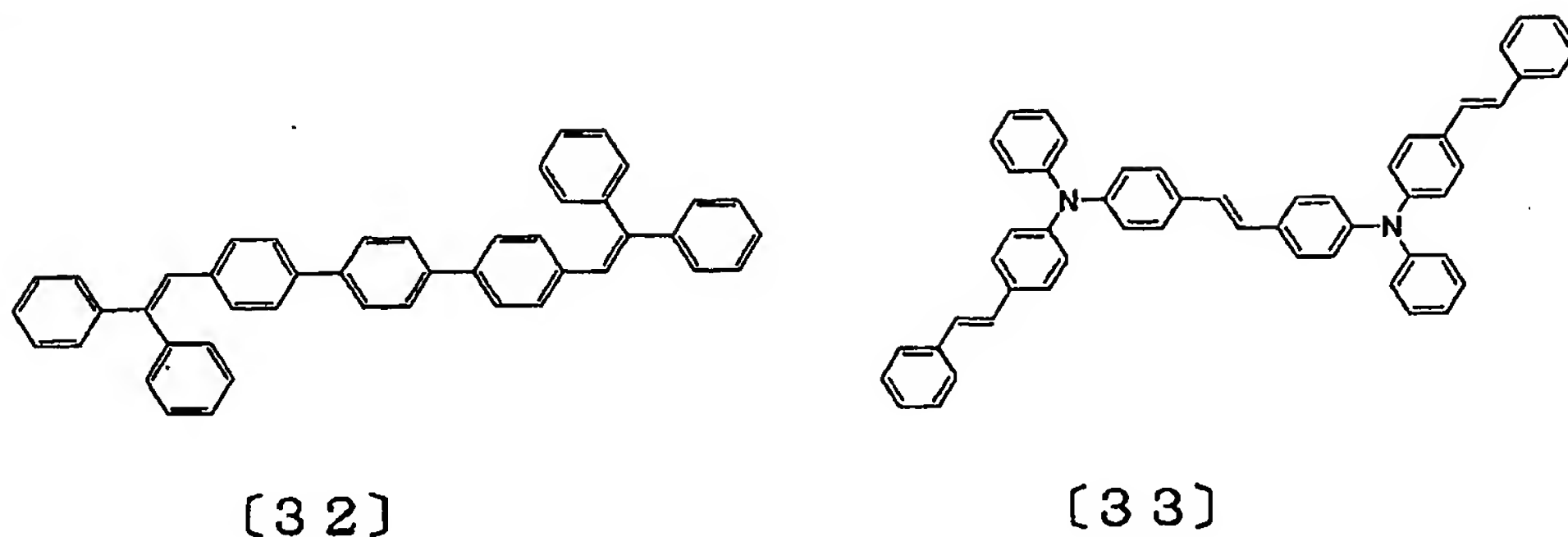
〔NPD〕

【0095】

さらに、NPD膜の成膜に続けて、膜厚10nmにて式〔32〕で示されるスチリル誘導体と、式〔34〕で示されるR1(蛍光ピーク波長545nm)を40:2の重量比で蒸着し成膜し、黄色～赤色系発光層(第一発光層)とした。次いで、5nmにてPBD膜を成膜した。このPBD膜は、正孔障壁層として機能する。次いで、膜厚30nmにて式〔35〕で示されるスチリル誘導体と、式〔33〕で示されるB1を40:2の重量比で蒸着し成膜し、青色系発光層(第二発光層)とした。次いで、この膜上に、電子輸送層として膜厚10nmのトリス(8-キノリノール)アルミニウム膜(以下「Alq膜」と略記する。)を成膜した。この後、Li(Li源:サエスゲッター社製)とAlqを二元蒸着させ、電子注入層としてAlq:Li膜を10nm形成した。このAlq:Li膜上に金属Alを150nm蒸着させ金属陰極を形成し、有機EL発光素子を形成した。この素子の色度は(0.29, 0.29)となり、白色発光が得られ、発光効率も高かった。



## 【化 24】



## 【A1q】

## 【PBD】

## 【0096】

## 比較例 1

実施例 1 と同様に素子を作製した。ただし、第一発光層の上に、第二発光層を成膜し、正孔障壁層を成膜しなかった。この素子の色度は (0.50, 0.42) となり、白色発光は得られずに、黄色発光が見られた。

## 【0097】

## 比較例 2

実施例 1 と同様に素子を作製した。ただし、第一発光層の上に、第二発光層を成膜し、正孔障壁層を成膜しなかった。また、第一発光層では、R1 の代わりに B1 を用い、第二発光層では、B1 の代わりに R1 を用いた。この素子の色度は (0.28, 0.28) となり、白色発光が得られたが、発光効率が低かった。

## 【0098】

表 1 に、実施例 1、比較例 1 ~ 2 の素子の発光層と正孔障壁層の IP 及び Af、色度 (100 cd/m<sup>2</sup> 時)、発光効率 (100 cd/m<sup>2</sup> 時) を示す。

【表 1】

	第一発光層の IP/Af (eV)	正孔障壁層の IP/Af (eV)	第二発光層の IP/Af (eV)	色度*	発光色	発光効率* (cd/A)
実施例 1	5. 9/2. 9 (式32：R1)	6. 2/2. 9 (PBD)	5. 7/2. 9 (式35：B1)	(0. 29, 0. 29)	白色	9. 2
比較例 1	5. 9/2. 9 (式32：R1)		5. 7/2. 9 (式35：B1)	(0. 52, 0. 42)	黄色	8. 5
比較例 2	5. 9/2. 9 (式32：B1)		5. 7/2. 9 (式35：R1)	(0. 28, 0. 28)	白色	6. 0

\*：100cd/m<sup>2</sup>時

【0099】  
実施例 2  
(有機EL素子の形成)

25mm×75mm×1.1mm厚のITO透明電極（陽極）付きガラス基板（ジオマ  
ティック社製）をイソプロピルアルコール中で超音波洗浄を5分間行なった後、UVオゾ  
ン洗浄を30分間行なった。洗浄後の透明電極ライン付きガラス基板を真空蒸着装置の基

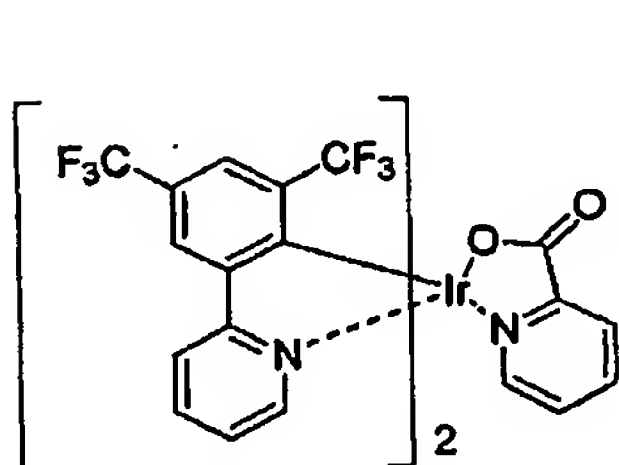
板ホルダーに装着し、まず透明電極ラインが形成されている側の面上に前記透明電極を覆うようにして膜厚 10 nm の TPD232 膜を成膜した。この TPD232 膜は、正孔注入層として機能する。TPD232 膜の成膜に続けて、この TPD232 膜上に膜厚 50 nm の NPD 膜を成膜した。この NPD 膜は正孔輸送層として機能する。

#### 【0100】

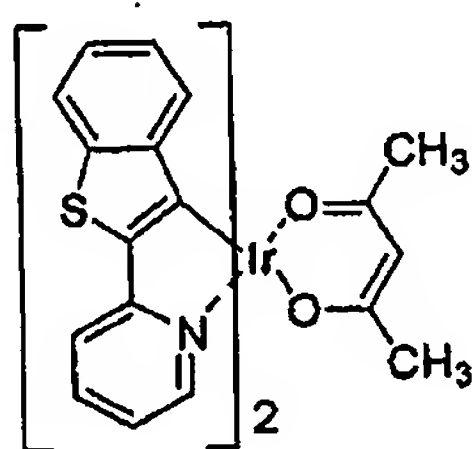
NPD 膜の成膜に続けて、膜厚 50 nm にて式〔38〕で示されるカルバゾール誘導体と、式〔36〕で示されるイリジウム錯体を 50 : 4 の重量比で蒸着し成膜し、青色系発光層（第一発光層）とした。次いで、5 nm にて BCP を成膜した。この BCP 膜は正孔障壁層として機能する。次いで、膜厚 30 nm にてカルバゾール誘導体〔38〕と、式〔37〕で示されるイリジウム錯体を 30 : 3 の重量比で蒸着し成膜し、黄色～赤色系発光層（第二発光層）とした。この膜上に、膜厚 10 nm にて BA1q を成膜した。この BA1q 膜は、電子輸送層として機能する。この後、Li（Li 源：サエスゲッター社製）と Alq を二元蒸着させ、電子注入層として Alq : Li 膜を 10 nm 形成した。この Alq : Li 膜上に金属 Al を 150 nm 蒸着させ金属陰極を形成し、有機 EL 発光素子を形成した。

この素子は、直流電圧 11 V で発光輝度  $100 \text{ cd/m}^2$ 、発光効率  $20.1 \text{ cd/A}$ 、色度は (0.33, 0.38) となり、非常に高い効率で白色発光を得ることができた。

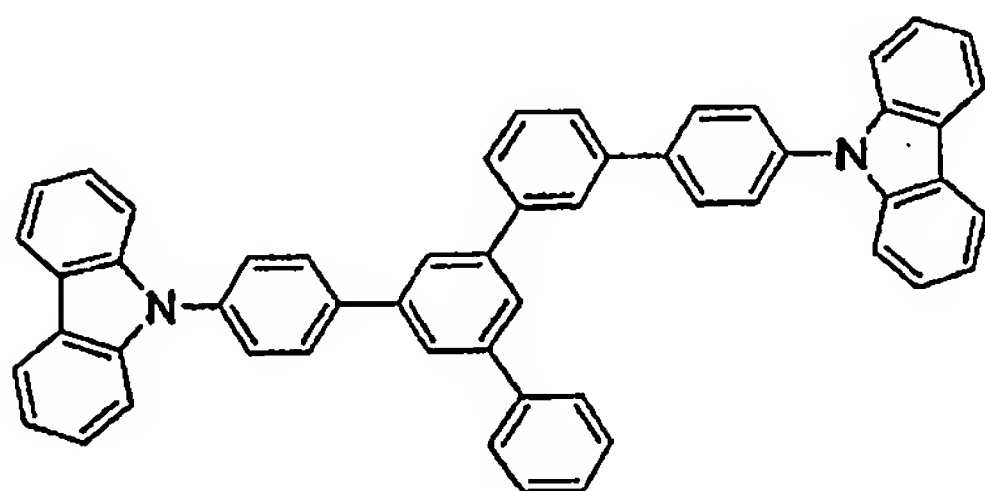
#### 【化25】



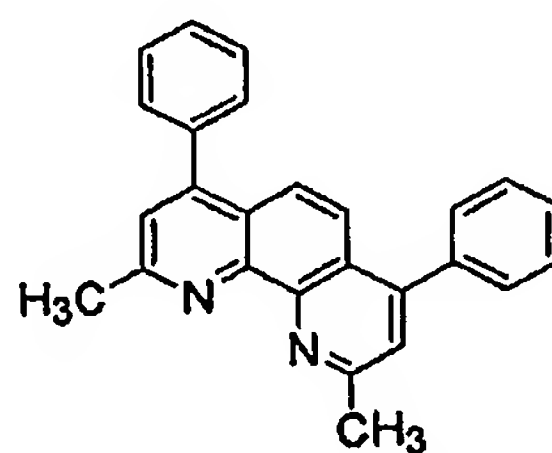
〔36〕



〔37〕



〔38〕



〔BCP〕

#### 【0101】

表 2 に、実施例 2 の素子の発光層と正孔障壁層の IP 及び Af、色度 ( $100 \text{ cd/m}^2$  時)、発光効率 ( $100 \text{ cd/m}^2$  時)、駆動電圧 ( $100 \text{ cd/m}^2$  時) を示す。

【表 2】

	第一発光層の IP/Af (eV)	正孔障壁層の IP/Af (eV)	第二発光層の IP/Af (eV)	色度*	発光色	発光効率* (cd/A)	駆動電圧* (V)
実施例 2	5. 8/2. 6 (式 38 : 式 36)	6. 2/2. 6 (BCP)	5. 8/2. 6 (式 38 : 式 37)	(0. 33, 0. 38)	白色	20. 1	1 1

\* : 100 cd/m<sup>2</sup>時

【産業上の利用可能性】



## 【0102】

本発明の有機EL素子は、発光効率が高くかつ色度変化が少ないため、各種表示装置（例えば、民生用及び工業用のディスプレイ、具体的には、携帯電話、PDA、カーナビ、モニター、TV等の各種モノカラー、フルカラー表示装置）、各種照明（バックライト等）等に利用できる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0103】

【図1】実施形態1の有機EL素子の構成を示す図である。

【図2】実施形態1の第一発光層、電荷障壁層、第二発光層、電子輸送層のエネルギーレベル図である。

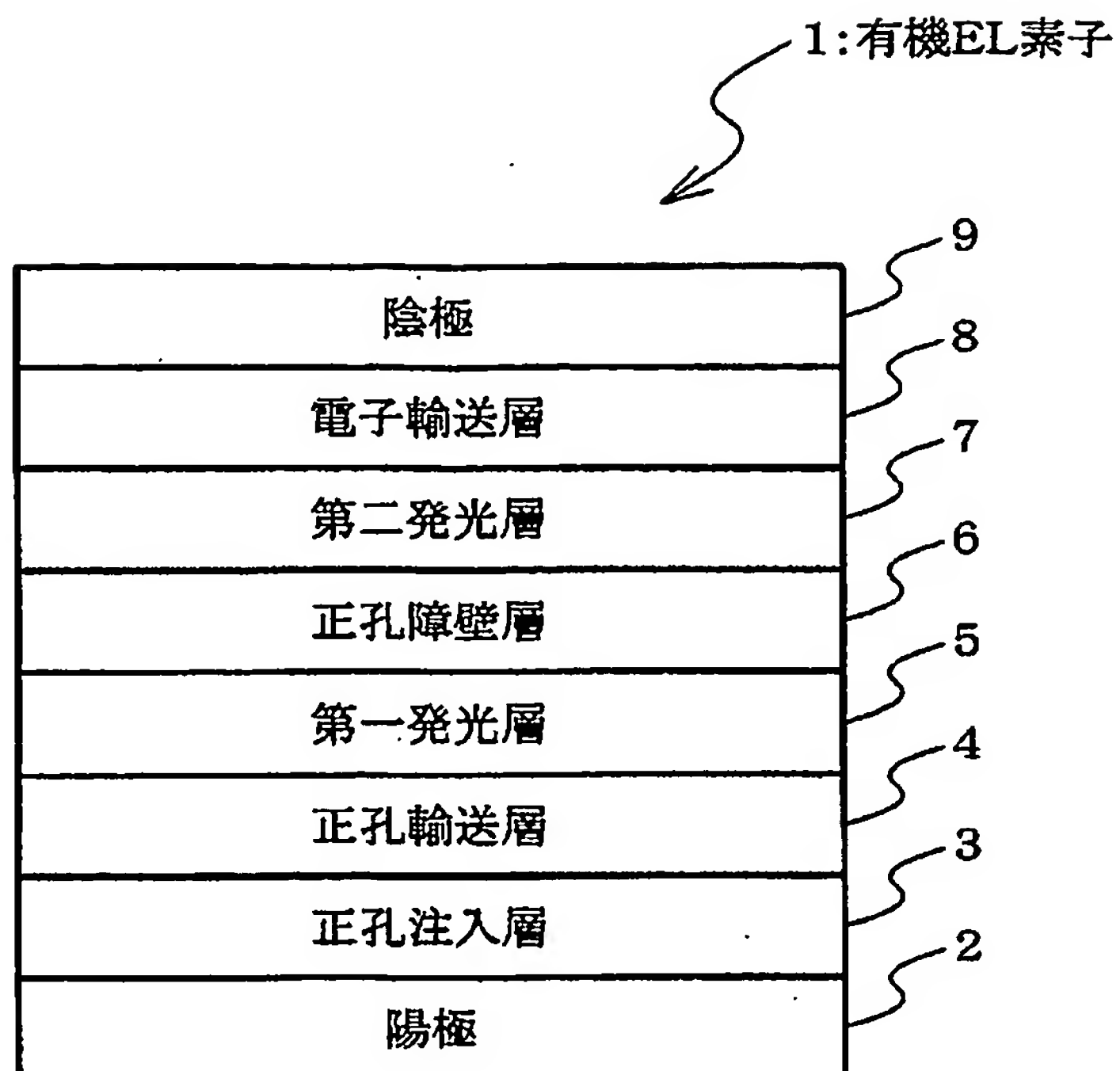
## 【符号の説明】

## 【0104】

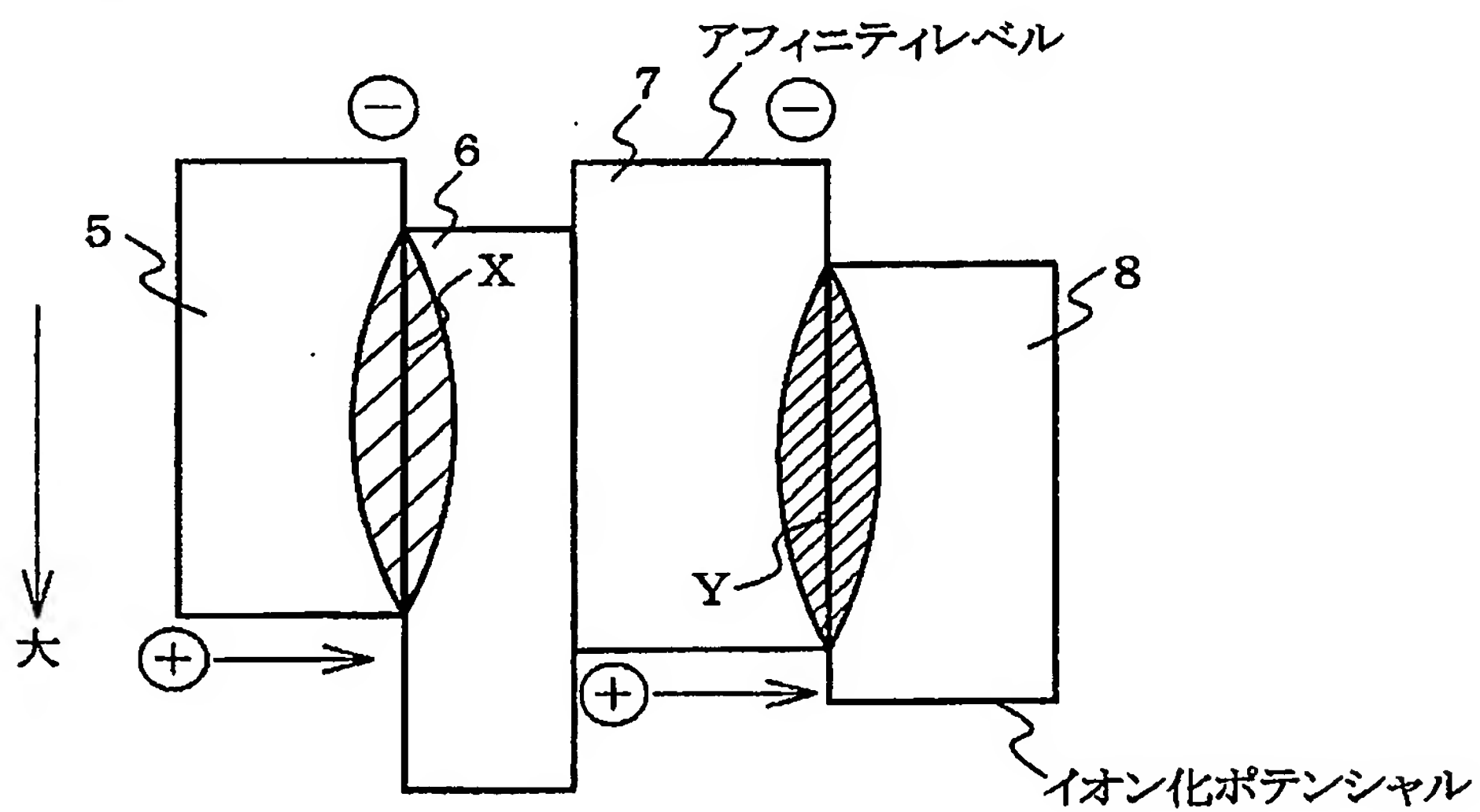
- 1 有機EL素子
- 2 陽極
- 5 第一発光層
- 6 正孔障壁層
- 7 第二発光層
- 9 陰極

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 発光効率が高くかつ色度変化が少ない有機 E L 素子を提供する。

【解決手段】 少なくとも陽極 2、第一発光層 5、正孔障壁層 6、第二発光層 7、及び陰極 9 をこの順に積層してなり、第一発光層 5 と第二発光層 7 がともに正孔輸送性材料からなる有機 E L 素子。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 4 - 0 8 6 9 0 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 1 8 3 6 4 6 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区丸の内 3 丁目 1 番 1 号

氏 名

出光興産株式会社